

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

#4

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 1 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 4 1 3 5 7 号

出 願 人  
Applicant (s):

豊田合成株式会社



2 0 0 0 年 7 月 2 1 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 5 5 8 4 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99119TG

【提出日】 平成11年11月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

    【氏名】 小池 正好

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

    【氏名】 山崎 史郎

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

    【氏名】 小島 彰

【特許出願人】

    【識別番号】 000241463

    【氏名又は名称】 豊田合成株式会社

    【代表者】 堀籠 登喜雄

【代理人】

    【識別番号】 100087723

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤谷 修

    【電話番号】 052-363-2558

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007445

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005344

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族窒化物系化合物半導体発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板の上に III族窒化物系化合物半導体から成る複数の半導体層を積層した半導体発光素子において、

$Al_{1-x} In_x N$  ( $0 < x \leq 1$ ) より成る量子井戸層を有することを特徴とする III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 2】 前記量子井戸層と、

$Al_{1-z-y} Ga_y In_z N$  ( $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 \leq z + y \leq 1$ ) より成る量子障壁層とを交互に積層した多重量子井戸構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 3】 前記インジウム(In)組成比  $x$  は、「 $0.1 \leq x \leq 1$ 」を満たすことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 4】 前記ガリウム(Ga)組成比  $y$  は、

「 $y = 1$ 」、「 $y \approx 1$ 」又は「 $0.9 < y \leq 1$ 」を満たすことを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 5】 前記インジウム(In)組成比  $x$ 、前記ガリウム(Ga)組成比  $y$ 、及び、前記インジウム(In)組成比  $z$  は、

「 $y = 0$ ,  $0 \leq z < x \leq 1$ 」、

「 $y \approx 0$ ,  $0 \leq z < x \leq 1$ 」又は、

「 $0 \leq y < 0.1$ ,  $0 \leq z < x \leq 1$ 」を満たす

ことを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 6】 前記インジウム(In)組成比  $z$  は、

「 $z = 0$ 」、「 $z \approx 0$ 」又は「 $0 \leq z < 0.1$ 」を満たす

ことを特徴とする請求項 2 乃至請求項 5 の何れか 1 項に記載の III族窒化物系化

合物半導体発光素子。

【請求項 7】 前記量子井戸層の膜厚は、

1 nm 以上、10 nm 以下である

ことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 8】 前記量子井戸層の層数は、

3 層以上、10 層以下である

ことを特徴とする請求項 2 乃至請求項 7 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 9】 前記量子障壁層の膜厚は、

3 nm 以上、10 nm 以下である

ことを特徴とする請求項 2 乃至請求項 8 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 10】 前記量子井戸層、又は前記量子障壁層に対する V 族添加物として、リン (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb)、又はビスマス (Bi) を添加することにより、

前記量子井戸層、又は前記量子障壁層の窒素 (N) の一部を前記 V 族添加物で置換した

ことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 11】 前記量子井戸層、又は前記量子障壁層に対する III 族添加物として、ボロン (B)、又はタリウム (Tl) を添加することにより、

前記量子井戸層、又は前記量子障壁層の III 族元素 (Al, Ga, In) の一部を前記 III 族添加物で置換した

ことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 10 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 12】 前記インジウム (In) 組成比  $x$  は、

「 $0.15 \leq x \leq 0.6$ 」を満たす

ことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 11 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物系

化合物半導体発光素子。

【請求項 1 3】 前記インジウム(In)組成比  $x$  は、

「 $0.15 \leq x \leq 0.5$ 」を満たす

ことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 1 2 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 1 4】 前記量子井戸層の膜厚は、

2 nm 以上、6 nm 以下である

ことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 1 3 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板の上に III 族窒化物系化合物半導体から成る複数の半導体層を積層した半導体発光素子に関する。即ち、本発明は、LED やレーザダイオード(LD)等の III 族窒化物系化合物半導体発光素子に適用することができる。

また、本発明は、活性層内に比較的膜薄の量子井戸層を有する III 族窒化物系化合物半導体発光素子に対して大いにその効果を発揮する。

【0002】

【従来の技術】

図 10 は、従来技術による多重量子井戸構造を例示する III 族窒化物系化合物より成る半導体層の模式的な断面図である。

例えばこの様に、従来の III 族窒化物系化合物半導体発光素子(LD, LED 等)においては、多重量子井戸 900 を構成する量子井戸層  $qw_n$  ( $n = 1, 2$ ) には、窒化ガリウムインジウム ( $Ga_{1-xb}In_{xb}N$ ;  $0.10 < xb < 0.25$ ) が、また、量子障壁層  $qb_m$  ( $m = 1, 2, 3$ ) には、窒化ガリウム ( $GaN$ ) が、各々用いられていた。

【0003】

また、特に、青色発光の量子井戸層を形成するためには、上記のインジウム(In)組成比  $xb$  は、0.15 程度が望ましいとされていた。

ただし、上記の  $n$ ,  $m$  に対する上限値は任意である。従って、例えば、 $n$  の上限値を 1 とした場合には、単一量子井戸 (SQW) 構造の III 族窒化物系化合物半導体発光素子 (LD, LED 等) を構成することも可能である。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

これらの従来の半導体発光素子においては、以下の問題があった。

(問題点 1) 量子井戸層  $qw_n$  の成長時に、この量子井戸層内の組成  $I_nN$  の空間的な偏り (空間的な存在密度偏差) が生じ易く、この組成不均一により、発光スペクトルにおいて半値幅が狭い高純度の発光色が得られない。

#### 【0005】

(問題点 2) 発光素子の内部には、半導体層の結晶成長後の熱冷却に伴う熱収縮により歪みが生じ、応力が残留する。従来の発光素子 (活性層) は、この様な残留応力に弱いため、駆動電圧 (発振しきい値) が十分には抑制できず、また、これらの熱応力や高電圧の作用により動作寿命が短くなってしまう。

#### 【0006】

(問題点 3) また、特に、膜厚が  $50\text{ nm}$  未満の量子井戸層を発光素子 (活性層) 中に積層する場合には、この量子井戸層の膜厚が非常に薄いため、量子井戸層は上記の内部応力の影響を非常に受け易くなる。従って、特に、この様な膜薄の量子井戸層を発光素子 (活性層) 中に積層する場合には、この内部応力の問題が、特に顕著に表面化する傾向が有った。

#### 【0007】

本発明は、上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的は、上記の半導体発光素子に関して、発光色の純度の向上を図り、寿命を長くし、また、駆動電圧 (発振しきい値) を低下させることである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するためには、以下の手段が有効である。

即ち、第 1 の手段は、基板の上に III 族窒化物系化合物半導体から成る複数の半導体層を積層した半導体発光素子において、 $Al_{1-x}In_xN$  ( $0 < x \leq 1$ )



より成る量子井戸層を備えることである。

【0009】

また、第2の手段は、上記の第1の手段において、量子井戸層と、 $Al_{1-z-y}Ga_yIn_zN$  ( $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $0 \leq z + y \leq 1$ ) より成る量子障壁層とを交互に積層した多重量子井戸構造を構成することである。

【0010】

また、第3の手段は、上記の第1又は第2の手段において、インジウム(In)組成比  $x$  を「 $0.1 \leq x \leq 1$ 」とすることである。

【0011】

また、第4の手段は、上記の第2又は第3の手段において、ガリウム(Ga)組成比  $y$  を「 $y = 1$ 」、「 $y \doteq 1$ 」又は「 $0.9 < y \leq 1$ 」とすることである。

【0012】

また、第5の手段は、上記の第2又は第3の手段において、インジウム(In)組成比  $x$ 、ガリウム(Ga)組成比  $y$ 、及び、インジウム(In)組成比  $z$  を「 $y = 0$ ,  $0 \leq z < x \leq 1$ 」、「 $y \doteq 0$ ,  $0 \leq z < x \leq 1$ 」又は、「 $0 \leq y < 0.1$ ,  $0 \leq z < x \leq 1$ 」とすることである。

【0013】

また、第6の手段は、上記の第2乃至第5の何れか1つの手段において、インジウム(In)組成比  $z$  を「 $z = 0$ 」、「 $z \doteq 0$ 」又は「 $0 \leq z < 0.1$ 」とすることである。

【0014】

また、第7の手段は、上記の第1乃至第6の何れか1つの手段において、量子井戸層の膜厚を1nm以上、10nm以下にすることである。

【0015】

また、第8の手段は、上記の第2乃至第7の何れか1つの手段において、量子井戸層の層数を3層以上、10層以下にすることである。

【0016】

また、第9の手段は、上記の第2乃至第8の何れか1つの手段において、量子障壁層の膜厚を3nm以上、10nm以下にすることである。

## 【0017】

また、第10の手段は、上記の第1乃至第9の何れか1つの手段において、量子井戸層、又は量子障壁層に対するV族添加物として、リン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、又はビスマス(Bi)を添加することにより、量子井戸層、または量子障壁層の窒素(N)の一部をV族添加物で置換することである。

## 【0018】

また、第11の手段は、上記の第1乃至第10の何れか1つの手段において、量子井戸層、又は量子障壁層に対するIII族添加物として、ボロン(B)、又はタリウム(Tl)を添加することにより、量子井戸層、又は量子障壁層のIII族元素(Al, Ga, In)の一部をIII族添加物で置換することである。

## 【0019】

また、第12の手段は、上記の第1乃至第11の何れか1つの手段において、インジウム(In)組成比 $x$ を「 $0.15 \leq x \leq 0.6$ 」とすることである。

## 【0020】

また、第13の手段は、上記の第1乃至第12の何れか1つの手段において、インジウム(In)組成比 $x$ を「 $0.15 \leq x \leq 0.5$ 」とすることである。

## 【0021】

更に、第14の手段は、上記の第1乃至第13の何れか1つの手段において、量子井戸層の膜厚を2nm以上、6nm以下にすることである。

## 【0022】

図1は、本発明の上記の手段による具体的な多重量子井戸構造(MQW構造)を例示するIII族窒化物系化合物より成る半導体層の模式的な断面図である。

例えばこの様に、本発明の上記の手段により構成されたIII族窒化物系化合物半導体発光素子(LD, LED等)においては、多重量子井戸(MQW)を構成する量子井戸層 $QW_n$  ( $n=1, 2$ )には、アルミニウム・インジウム窒素「 $Al_{1-x_n}In_{x_n}N$  ( $0 < x_n \leq 1$ )」が、また、量子障壁層 $QB_m$  ( $m=1, 2, 3$ )には、アルミニウム・ガリウム・インジウム窒素「 $Al_{1-z_m-y_m}Ga_{y_m}In_{z_m}N$  ( $0 \leq y_m \leq 1, 0 \leq z_m < 1, 0 \leq z_m + y_m \leq 1$ )」が、各々用いられ

る。

### 【0023】

ただし、上記の量子井戸層  $QW_n$  は、2 元の  $InN$  ( $x_n = 1$ ) より形成しても良い。また、上記の量子障壁層  $QB_m$  は、2 元の  $GaN$  ( $y_m = 1$ ) や、2 元の  $AlN$  ( $z_m + y_m = 0$ ) より形成しても良く、或いは、3 元の  $GaInN$  ( $z_m + y_m = 1$ ) や、3 元の  $AlInN$  ( $y_m = 0$ ) や、3 元の  $AlGaN$  ( $z_m = 0$ ) より形成しても良い。

### 【0024】

また、上記の  $n$ ,  $m$  に対する上限値 ( $N$ ,  $M$ ) は任意である。従って、例えば、 $n$  の上限値を 1 とした場合には、単一量子井戸 ( $SQW$ ) 構造の III 族窒化物系化合物半導体発光素子 ( $LD$ ,  $LED$  等) を構成することも可能である。このような場合には、量子障壁層は、必ずしも必要ではない。

また、最も上位に位置する量子障壁層  $QBM$  (ただし、 $M$  は  $m$  の最大値) や、最下層の量子障壁層  $QB_1$  については、その膜厚を厚くする等の手段により、クラッド層又は光ガイド層等を兼ねる積層構成を採用しても良い。

また、各層の全層数  $M$ ,  $N$  を大きな値にすることにより、超格子構造の多重量子井戸 ( $MQW$ ) を構成しても良い。

### 【0025】

また、上記の量子井戸層  $QW_n$  及び量子障壁層  $QB_m$  の各層の半導体層の混晶比は、各層毎に異なっても良い。従って、例えば、「 $z_1 \geq z_2 \geq z_3 \geq \dots \geq z_M$ 」や「 $x_1 \geq x_2 \geq x_3 \geq \dots \geq x_N$ 」等の様な構成にしても良い。

以上の手段により、前記の課題を解決することができる。

### 【0026】

#### 【作用及び発明の効果】

図 2 は、量子井戸層成長時の  $In$  ガス供給量  $\rho$  (体積密度) と  $In$  混晶比  $x$  との関係を示すグラフである。

インジウム ( $In$ ) を含んだ III 族窒化物系化合物半導体層を結晶成長させる場合、結晶成長条件を所定の好適な状態に固定し、 $In$  ガス供給量  $\rho$  を増加させていくと、図 2 に示す様に、 $In$  ガス供給量  $\rho$  の増加 ( $\rho_b \rightarrow \rho_a$ ) に伴って、その

半導体層（量子井戸層）内のインジウム(In)混晶比 $x$ が増加する。この時、図 2 に示す様に、インジウム(In)混晶比 $x$ の増加に伴って、組成  $\text{InN}$  の空間的な偏りが生じ難くなる傾向がある。

#### 【 0 0 2 7 】

即ち、この様な状況下においては、図 2 に示す様に、高いインジウム(In)混晶比 ( $x_a$ ) の量子井戸層を形成した方が、低いインジウム(In)混晶比 ( $x_b$ ) の量子井戸層を形成するよりも  $\text{InN}$  組成不均一が発生し難いという点で有利である。

#### 【 0 0 2 8 】

図 3 は、量子井戸層のバンドギャップエネルギーと半導体結晶の格子定数との関係を示すグラフである。本図 3 に示す様に、例えば、青色発光の量子井戸層を結晶成長させる場合、量子井戸層を  $\text{AlInN}$  から形成した方が、量子井戸層を  $\text{GaInN}$  から形成するよりも、高いインジウム(In)混晶比 ( $x_a$ ) の量子井戸層を形成することができる。

即ち、例えば、青色発光の量子井戸層を結晶成長させる場合、前記の問題点 1 を解決するためには、前記の従来技術の様に量子井戸層を  $\text{GaInN}$  等から形成するのではなく、量子井戸層を  $\text{AlInN}$  から形成すれば良いことが、図 2 及び図 3 より判る。

#### 【 0 0 2 9 】

また、高いインジウム混晶比 ( $x_a$ ) の量子井戸層を形成することにより、量子井戸層の格子定数を大きくすることができると共に、量子井戸層を比較的柔らかく形成することが可能となる。

従って、この量子井戸層の柔軟性により、半導体発光素子内に残留する熱応力を従来よりも有効に緩和することができる様に成るため、前記の問題点 2 を解消することが可能となる。

#### 【 0 0 3 0 】

ただし、以上の作用説明は、あくまでも我々の現時点までの仮説（応力緩和説）であり、次に示すその他の作用説明（応力耐久説）も十分に成り立つ可能性があるものと考えられる。

## (応力耐久説)

即ち、量子井戸層の組成が、従来のGaInNから、本発明のAlInNに替わったことにより、比較的強固な金属元素であるアルミニウム(Al)が量子井戸層の耐久性を高め、これによって、素子の内部応力による量子井戸層への悪影響が大幅に抑制できたため、発光強度が向上し、レーザ発振しきい値が抑制され、動作寿命が長くなったという考え方である。

## 【0031】

ただし、ここで、どちらの説が正しいのかということ以上に、極めて重要なことは、本発明の手段により本発明の効果が十分に得られると言う事実、即ち、本発明の手段により前記の問題点1、及び、問題点2が十分に解消できるという事実である。

## 【0032】

また、量子井戸層を $Al_{1-x}In_xN$  ( $0 < x \leq 1$ ) から形成することにより、このパラメータ $x$ により、この量子井戸層の柔軟性(硬度)を広範にわたって制御(調整)することが可能となる。即ち、この場合、インジウム組成比 $x$ を大きくする程、この量子井戸層は柔らかく形成できる。これにより、量子井戸層の柔軟性(硬度)は、容易かつ広範にわたって設定することが可能となり、よって、量子井戸層の硬度及び組成の最適化を行う際の容易性が向上する。

## 【0033】

尚、前記の応力緩和説に従えば、更に、以下の作用説明が可能である。

即ち、前記の応力緩和作用は、SQW構造の発光素子においても、得ることができるが、量子井戸層QW $n$ の層数( $n$ の最大値)は複数(2以上)である方がより望ましいと考えられる。例えば、図1のMQW構造においては、量子井戸層QW1は、量子井戸層QW2に対して下方(QB1側)より働く応力を緩和する機能を奏し、一方、量子井戸層QW2は、量子井戸層QW1に対して上方(QB3側)より働く応力を緩和する機能を奏するものと考えられる。

## 【0034】

また、例えば、量子井戸層の数が3層構成の多重量子井戸(MQW)構造を採用した場合には、中央に積層された量子井戸層に対して上下より掛かる上記の応

力が、この中央の量子井戸層の上下に位置する他の各量子井戸層により大幅に緩和される。

この様に、量子井戸層 QW<sub>n</sub> の層数は、大きい程この応力緩和作用をより確実に得ることができる。ただし、量子井戸層 QW<sub>n</sub> の層数は、各層の膜厚にも依るが、概ね 10 層程度でこの作用効果は飽和する。また、この積層数が大き過ぎると、MQW 活性層の形成時間が、活性層（発光層）の応力を緩和する意味で必要以上に長くなってしまう。

#### 【0035】

また、上記の応力は主に、基板と、順次積層される III 族窒化物系化合物半導体との熱膨張係数の違いにより生じるものであるため、特に基板に近い側の半導体層のインジウム組成比又は格子定数を大きくすることにより、即ち、基板に近い半導体層ほど、柔らかく形成することによっても、効果的に上記の作用・効果を得ることができる。

#### 【0036】

従って、例えば「 $x_1 \geq x_2 \geq x_3 \geq \dots \geq x_N$ 」や「 $z_1 \geq z_2 \geq z_3 \geq \dots \geq z_M$ 」等の様な構成にしても良い。この様な構成によれば、「 $x_1 < x_2 < x_3 < \dots < x_N$ 」や「 $z_1 < z_2 < z_3 < \dots < z_M$ 」等の様な構成にした場合よりも、より効果的かつ合理的に上記の応力緩和の作用・効果を得ることができる。

#### 【0037】

或いは、また、例えば「 $x_1 \geq x_2 \geq x_3 \div x_4 \leq x_5 \leq x_6$ 」や「 $z_1 \geq z_2 \geq z_3 \div z_4 \div z_5 \leq z_6 \leq z_7$ 」等の様な構成にしても良い。この様な構成にすれば、直接活性層に応力を及ぼす活性層の外側の層（光ガイド層やクラッド層等）に近い層（外側の量子井戸層又は量子障壁層）ほど、上記の応力緩和の作用を大きく持たせることができる。

これらの手法は、超格子構造の活性層を形成する際に、特に大きな効果を発揮するが、一般の MQW 活性層を形成する場合においても、十分にその効果を得ることができる。

#### 【0038】

以上の様に、インジウム組成比  $x$ 、 $z$  は、各層の位置、或いは各層に加わる内

部応力の大きさによって、絶対的又は相対的に決定することができる。

【0039】

このことは、量子井戸層や量子障壁層の膜厚に関しても同様である。これは、インジウムを多く含んだ半導体層程、応力緩和作用が大きいと同様に、インジウムを多く含んだ半導体層の膜厚が厚い方が、上記の応力緩和作用を大きくできるからである。ただし、これらの膜厚は、厚過ぎると、結晶性が劣化する等の恐れが有るため、十分な注意を要する。

【0040】

また、インジウム(In)組成比  $x$  を「 $0.1 \leq x \leq 1$ 」とすることにより、紫外線を含み可視光を中心とする所望の有用な発光波長の光（電磁波）を出力する半導体発光素子を構成することが可能となる。

【0041】

また、量子井戸層のインジウム(In)組成比  $x$  が従来よりも比較的高い場合等には、量子障壁層のガリウム(Ga)組成比  $y$  を「 $y = 0$ 」、「 $y \doteq 0$ 」又は「 $0 \leq y < 0.1$ 」とすることにより、図3から判る様に、最適又は好適なバンドギャップ幅の設定条件（「 $0 \leq z < x \leq 1$ 」等）下において、量子障壁層の格子定数を量子井戸層の格子定数に極力近づけることが可能となる。このため、多重量子井戸構造の活性層（発光層）の結晶性をより高くすることが可能となる。これは、図3から判る様に、量子障壁層のバンドギャップ幅が決定された時、 $y = 0$  成る条件により、最大格子定数の量子障壁層の混晶比が与えられるためである。

【0042】

また、この様な混晶比で量子障壁層を形成すれば、量子障壁層のインジウム組成比  $z$  と格子定数を共に大きくすることができるため、量子障壁層を柔らかく形成することができる。従って、この様な構成によれば、量子障壁層によっても量子井戸層と同様に前記の応力緩和作用を得ることができる。

【0043】

また、インジウム(In)は比較的産出量の少ない金属元素であるが、量子障壁層のガリウム(Ga)組成比  $y$  を「 $y = 1$ 」、「 $y \doteq 1$ 」又は「 $0.9 < y \leq 1$ 」とすれば、或いは、量子障壁層のインジウム(In)組成比  $z$  を「 $z = 0$ 」、「 $z \doteq 0$ 」又

は「 $0 \leq z < 0.1$ 」とすれば、量子井戸層積層時に従来よりも比較的多量に使用されるインジウム(In)の消費量を半導体発光素子全体として抑制することが可能となる。この様にインジウム(In)組成比  $z$  が小さな量子障壁層を積層することによっても、前記の本発明の目的を十分に達成できることは、後述の実施例（第1実施例、第3実施例）においてより具体的に示す。

## 【0044】

また、量子井戸層の膜厚を1nm以上、10nm以下にすることにより、良好又は最適な量子井戸層を構成することができる。この膜厚が厚過ぎるとこの量子井戸層及びその後に積層される半導体層の結晶性が劣化し、薄過ぎると発光量が十分に得られなくなると共に、応力の緩和作用も弱くなる。

## 【0045】

また、量子障壁層の膜厚を3nm以上、10nm以下にすることにより、良好又は最適な量子障壁層を構成することができる。この膜厚が厚過ぎるとこの量子障壁層及びその後に積層される半導体層の結晶性が劣化し、また、駆動電圧（発振しきい値）の上昇の原因にもなる。また、この膜厚が薄過ぎると十分な障壁作用が得られなくなる。

## 【0046】

また、III族窒化物系化合物半導体層は、4元系のAlGaInN、3元系のAlGaN、GaInN、AlInN、2元系のAlN、GaN、InN、及び、これらにIII族元素をドーピング（例えば、Al、Gaよりも原子半径の大きい、例えば、Inをドーピングしたもの、ドーピングは組成比に現われる程は入れない）したもの、V族元素をドーピングしたもの（例えば、Nよりも原子半径の大きい、P、As、Sbをドーブ）でも良い。又、AlGaInNにおけるNの一部を例えば、P、As、SbとしたAlGaInNP、AlGaInNAs、AlGaInNSbでも良い。結論は、窒素を含むIII族-V族化合物半導体なら何でも良い。

## 【0047】

上記の様に、Al、Ga、Nよりも原子半径の大きい原子をドーピングする理由は、Nの抜けによって結晶中には拡張歪みが発生しているが、これを原子半径



の大きい原子をドーピングすることで、圧縮歪みで補償して結晶性を改善するためである。このような III 族窒化物では、アクセプタドーパントが容易に III 族原子の位置に入るために、アクセプタとして活性化でき、アズグローンで p 型結晶を得ることができる。

## 【0048】

また、インジウム(In)組成比  $x$  を「 $0.15 \leq x \leq 0.6$ 」とすることにより、青色、青緑色、又は青紫色等を含んだ、可視光の中でも肉眼による認識性が良い発光波長範囲内の、或いは、工業的な有用性の高い発光波長範囲内の所望の発光波長を出力できる半導体発光素子を構成することが可能となる。

## 【0049】

更に、インジウム(In)組成比  $x$  を「 $0.15 \leq x \leq 0.5$ 」とすることにより、特に、青色、青緑色、或いは、青紫色の発光色の半導体発光素子を構成することが可能となる。

## 【0050】

また、量子井戸層の膜厚を 2 nm 以上、6 nm 以下にすることにより、発光強度をより高い値にすることが可能となる。例えば、AlInN より成る多重量子井戸（6 量子井戸）構造の各量子井戸層の膜厚を 8 nm から 4 nm に改善した結果、発光強度が増加した。

これらの実験結果より、量子井戸層の膜厚は、2 nm 以上、6 nm 以下が最適であることが判っている。

## 【0051】

尚、バッファ層は、AlN の他、GaN, InN,  $Al_x Ga_{1-x} N$  ( $0 < x < 1$ ),  $In_x Ga_{1-x} N$  ( $0 < x < 1$ ),  $Al_x In_{1-x} N$  ( $0 < x < 1$ ),  $Al_x Ga_y In_{1-x-y} N$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < x + y < 1$ )、その他、一般式  $Al_x Ga_y In_{1-x-y} N$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x + y \leq 1$ ) において、III 族元素のうちの一部をボロン (B)、タリウム (Tl) で置換しても良く、窒素の一部をリン (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi) 等で置換しても良い。

## 【0052】

また、これらのバッファ層をはじめとする、積層される任意の III 族窒化物系化合物半導体層には、Si 等の n 型ドーパント、又は Mg 等の p 型ドーパントを添加しても良い。これらの添加物（ドーパント）は、一つの層に対して、n 型、p 型の両方を好適な比率で添加しても良い。

また、これらの各半導体層は、2 種以上の半導体の接合から成る超格子構造としても良い。

#### 【0053】

また、基板上に形成するバッファ層を、基板上に成長させる III 族窒化物系化合物半導体、例えば、GaN から成る基底層中に多重に繰り返して形成しても良い。この層を中間層といい、多重に繰り返して形成された複数の中間層を多重中間層という。これらの中間層には、バッファ層と同じ組成を用いることができる。即ち、例えば、AlN、GaN、その他、2 元、3 元、4 元の AlGaInN を用いることができる。

#### 【0054】

尚、バッファ層は、380℃～420℃の低温で形成するものの他、1000℃～1180℃の範囲で、MOCVD 法で形成しても良い。この温度範囲は、1050℃～1170℃が望ましく、さらに、望ましくは、1100℃～1150℃である。サファイア基板上に厚さ 2.3 μm の AlN から成るバッファ層を、成長温度 1050℃、1110℃、1130℃、1150℃、1170℃、1200℃の各温度で成長させ、その上に厚さ 2 μm の GaN を同一成長温度で形成して、その GaN の表面モホロジーを光学顕微鏡で観察した。その結果、1130℃でバッファ層を成長させた場合が、最も、GaN の表面モホロジーが良く、次に、1110℃、1150℃で成長したものが良く、次に 1050℃、1170℃で形成したものが良かった。1200℃で形成すると表面モホロジーが良くなかった。この表面モホロジーの結果から、バッファ層の成長温度は上記範囲が望ましい。

#### 【0055】

或いは、バッファ層は、MOCVD 法その他、MBE 法が使用できる。又、スパッタリングを使用することも可能である。

また、DCマグネトロンスパッタ装置を用いて、高純度金属アルミニウムと窒素ガスを原材料として、リアクティブスパッタ法によりAlNから成るバッファ層を形成することもできる。

## 【0056】

その他、金属アルミニウム、金属ガリウム、金属インジウム、窒素ガス又はアンモニアガスを用いて、一般式 $Al_x Ga_y In_{1-x-y} N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ 、組成比は任意)のバッファ層を形成することができる。スパッタリングの他、蒸着法、イオンプレーティング法、レーザアブレーション法、ECR法を用いることができる。これらの物理蒸着法によるバッファ層は、 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ で行うのが望ましい。さらに望ましくは $300 \sim 500^\circ\text{C}$ であり、さらに望ましくは $400 \sim 500^\circ\text{C}$ である。

## 【0057】

これらのスパッタリング法等の物理蒸着法を用いた場合には、バッファ層の厚さは、 $100 \sim 3000 \text{ \AA}$ が望ましい。さらに望ましくは、 $100 \sim 2000 \text{ \AA}$ が望ましく、最も望ましくは、 $100 \sim 300 \text{ \AA}$ である。

このように形成されたバッファ層は、水素ガスとアンモニアガスとの混合ガス雰囲気中で $1000^\circ\text{C}$ で5分間加熱処理して、バッファ層のRHEEDパターンを測定した。この結果、熱処理をしたバッファ層は、熱処理をしないバッファ層に比べて結晶性が改善されることが分かった。

## 【0058】

この熱処理の時の水素ガスとアンモニアガスの流量比は、 $1:0.1 \sim 1$ が望ましい。さらに望ましくは、 $1:0.1 \sim 0.5$ である。加熱温度は、 $1000 \sim 1250^\circ\text{C}$ が望ましく、さらに望ましくは、 $1050 \sim 1200^\circ\text{C}$ であり、最も望ましくは、 $1100 \sim 1150^\circ\text{C}$ である。これらの加熱条件やガス比条件を各種変化させて、バッファ層のRHEEDパターンを測定した。この結果、上記の範囲の時に結晶性が良いことが分かった。これは、バッファ層の再結晶化により単結晶性が強くなったものと思われる。

## 【0059】

又、このように形成されたバッファ層上に厚さ $4 \mu\text{m}$ のGaNをMOCVD法

で成長させ、そのGaNのロックングカーブをX線回折装置を用いて測定した。その結果、この結果、このように熱処理されたバッファ層を用いた場合には、その上の結晶の単結晶性が、MOCVD法で基板上にバッファ層とGaNとを成長させた場合と比べて、同等以上であった。

#### 【0060】

このGaNの単結晶性が良くなったのは、物理蒸着でバッファ層を形成した後、高温で熱処理したために、単結晶化がすすみ、単結晶化したバッファ層の上に形成されたGaNの単結晶性も向上するものと思われる。

#### 【0061】

また、基板には、サファイア、スピネル、シリコン、炭化シリコン、酸化亜鉛、リン化ガリウム、砒化ガリウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化ガリウムチウム ( $\text{LiGaO}_2$ )、硫化モリブデン ( $\text{MoS}$ ) 等の材料を用いることができる。

#### 【0062】

更に、活性層において、井戸層と障壁層との成長条件は、 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  の範囲で、障壁層と井戸層との成長温度差  $\Delta T$  を、 $\Delta T \leq 50^\circ\text{C}$  とすることで、より活性層を結晶性を向上させ得ることも分かった。障壁層の成長温度が井戸層の成長温度よりも高い。

#### 【0063】

また、保護膜としては、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、窒化シリコン等を使用することができる。

#### 【0064】

また、横方向成長 (ELO) 法としては、エッチング等により基板やバッファ層等を部分的に露出させ、エッチングされたバッファ層等の層の上に半導体結晶を横方向成長させる、保護膜を用いない方法と、基板やバッファ層等の上に保護膜層を形成し、露出している基板やバッファ層等の上に半導体結晶を横方向成長させる、保護膜を用いる方法とがある。

#### 【0065】

また、ELOに使用する保護膜としては、III族窒化物系化合物半導体が成長

し難い材料が有用である。具体的には、例えば、酸化硅素 ( $\text{SiO}_x$ )、窒化硅素 ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_x$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_x$ ) 等の酸化物、窒化物、これらの多層膜、或いは、 $1200^\circ\text{C}$ 以上の融点を有する金属等である。

## 【0066】

即ち、ELOに使用する保護膜としては、 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ における III族窒化物の成長温度にも耐えることができ、且つ、その上には III族窒化物系化合物半導体が成長しないか成長し難いものであることが必要である。また、生膜は、蒸着、CVD等の気相成長法、或いは、スパッタリング等により成膜することができる。

## 【0067】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

## (第1実施例)

図4は、本第1実施例の III族窒化物系化合物半導体レーザ100の積層構造を表す模式的な斜視図である。また、図5は、本第1実施例の III族窒化物系化合物半導体レーザ100のバッファ層102の構造を表す模式的な断面図である。

## 【0068】

本半導体レーザ100のシリコン基板101の上には、膜厚約 $1000\text{\AA}$ の $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ より成るバッファ層102がストライプ状(図5(b))又は格子状(図5(c))に形成されている。又、シリコン基板101上のバッファ層102を除いた露出領域A及びバッファ層102の上面領域Bには、膜厚約 $10\mu\text{m}$ 、電子密度 $2\times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、シリコン(Si)ドープ窒化ガリウム(GaN)より成るn型コンタクト層(高キャリア濃度 $n^+$ 層)103が形成されている。

尚、以下、このn型コンタクト層103を単に「n層103」と言う場合がある。

## 【0069】

n層103の上には膜厚約 $1\mu\text{m}$ 、電子密度 $2\times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、シリコン(Si)ドープA

$\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ から成る n 型クラッド層 1 0 4 が形成されている。n 型クラッド層 1 0 4 の上には、膜厚約 100nm の n 型光ガイド層 1 0 5 が形成されている。本 n 型光ガイド層 1 0 5 は、電子密度  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  のシリコン (Si) ドープ  $\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$  を約 100nm 積層したものである。

## 【 0 0 7 0 】

n 型光ガイド層 1 0 5 の上には、Ga N から成る膜厚約 6 nm の量子障壁層 1 0 6 1 と  $\text{Al}_{0.80}\text{In}_{0.20}\text{N}$  から成る膜厚約 4 nm の量子井戸層 1 0 6 2 とが交互に積層された多重量子井戸 (MQW) 構造の活性層 1 0 6 が形成されている。量子障壁層 1 0 6 1 は 3 層、量子井戸層 1 0 6 2 は 2 層である。

## 【 0 0 7 1 】

この多重量子井戸構造 (MQW) の活性層 1 0 6 の上には、膜厚約 100nm の p 型光ガイド層 1 0 7 が形成されている。p 型光ガイド層 1 0 7 は、ホール密度  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  のマグネシウム (Mg) ドープ  $\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$  を約 100nm 積層したものである。

## 【 0 0 7 2 】

p 型光ガイド層 1 0 7 の上には、膜厚約  $1 \mu\text{m}$  のホール密度  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  マグネシウム (Mg) ドープ  $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$  から成る p 型クラッド層 1 0 8 が形成されている。p 型クラッド層 1 0 8 の上には、膜厚 300nm、ホール密度  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム (Mg) ドープ GaN から成る p 型コンタクト層 1 0 9 が形成されている。そして、p 型コンタクト層 1 0 9 上に Ni 電極 1 1 0 A が形成されている。又、n 層 1 0 3 上には Al から成る電極 1 1 0 B が形成されている。

## 【 0 0 7 3 】

次に、この構造の発光素子 (半導体レーザ) の製造方法について説明する。

上記発光素子 1 0 0 は、有機金属化合物気相成長法 (以下「MOVPE」と示す) による気相成長により製造された。用いられたガスは、 $\text{NH}_3$  とキャリアガス  $\text{H}_2$  又は  $\text{N}_2$  とトリメチルガリウム ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、以下「TMG」と記す) とトリメチルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、以下「TMA」と記す) とトリメチルインジウム ( $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 、以下「TMI」と記す) とシラン ( $\text{SiH}_4$ ) とシクロペンタジエニルマグネシウム ( $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、以下「 $\text{CP}_2\text{Mg}$ 」と記す) である。

## 【 0 0 7 4 】

まず、フッ酸系溶液( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ )を用いて洗浄した (111)面、(100)面、又は、(110)面を主面とした  $n$ -シリコン基板 1 0 1 を MOVPE 装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧で  $\text{H}_2$  を流速 2 liter/分で約 10 分間反応室に流しながら温度 1150℃ で基板 1 0 1 をベーキングした。

## 【 0 0 7 5 】

この後、基板 1 0 1 の温度を 1150℃ に保持し、 $\text{N}_2$  又は  $\text{H}_2$  を 10 liter/分、 $\text{NH}_3$  を 10 liter/分、TMG を  $1.0 \times 10^{-4}$  モル/分、トリメチルアルミニウム ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMA」と記す) を  $1.0 \times 10^{-5}$  モル/分、 $\text{H}_2$  ガスにより 0.86ppm に希釈されたシランを  $20 \times 10^{-8}$  モル/分で供給し、膜厚約 1000 Å、Si 濃度  $1.0 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  の  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  より成るバッファ層 1 0 2 を形成した。

## 【 0 0 7 6 】

次に、このバッファ層 1 0 2 の上に、一様に、 $\text{SiO}_2$  層をスパッタリングにより膜厚約 2000 Å に形成し、レジストを塗布して、フォトリソグラフィにより  $\text{SiO}_2$  層を所定形状にエッチングした。次に、この所定形状の  $\text{SiO}_2$  層をマスクとして、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  より成るバッファ層 1 0 2 をドライエッチングし、その後マスク ( $\text{SiO}_2$  層) を除去した。

このようにして、バッファ層 1 0 2 の上部領域 B の幅  $b$  が約 5  $\mu\text{m}$ 、基板 1 0 1 の露出領域 A の間隔  $a$  が約 5  $\mu\text{m}$  のストライプ状 (図 1 (b)) 又は格子状 (図 1 (c)) に形成した。

## 【 0 0 7 7 】

次に、MOVPE 法により基板 1 0 1 の温度を 1100℃ にして  $\text{N}_2$  又は  $\text{H}_2$  を 20 liter/分、 $\text{NH}_3$  を 10 liter/分、TMG を  $1.0 \times 10^{-4}$  モル/分、 $\text{H}_2$  ガスにより 0.86ppm に希釈されたシランを  $20 \times 10^{-8}$  モル/分で供給して、膜厚約 10  $\mu\text{m}$  の  $\text{GaN}$  より成る  $n$  層 1 0 3 をエピタキシャル成長させた。このとき、 $\text{GaN}$  は、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  より成るバッファ層 1 0 2 の上に、この  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  を核として、エピタキシャル成長する。しかし、シリコン基板 1 0 1 の露出領域 A の上には、 $\text{GaN}$  はエピタキシャル成長しない。そして、シリコン基板 1 0 1 の露出領域 A では、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  より成るバッファ層 1 0 2 上に成長した  $\text{GaN}$  を核として、 $\text{GaN}$  が横方向 (シリコン基板 1 0 1 の結晶成長面と平行な方向) に沿ってエピタキシャル成長する

## 【0078】

このGaNより成るn層103は、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ より成るバッファ層102の上部領域Bにだけ縦方向に転位が生じ、シリコン基板101の露出領域Aでは、横方向のエピタキシャル成長であるために、転位は生じない。即ち、この様に、シリコン基板101の露出領域Aの面積を $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ より成るバッファ層102の上部領域Bの面積に比べて大きくすることで、広い面積に渡って結晶性の良好なGaNより成るn層103を形成することができる。

## 【0079】

上記のn層103を形成した後、 $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、TMA、TMG及びシラン( $\text{SiH}_4$ )を供給して、膜厚約 $1\mu\text{m}$ の $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ から成るn型クラッド層104を形成した。次に $\text{N}_2$ 又は $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、TMA、TMG及びシラン( $\text{SiH}_4$ )を供給して、 $\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ から成る膜厚約 $100\text{nm}$ のn型光ガイド層105を形成した。

## 【0080】

次に、このn型光ガイド層105の上に、薄膜の量子障壁層と薄膜の量子井戸層とを交互に積層したMQW構造の活性層106を形成した。

即ち、まず最初に、 $\text{N}_2$ をキャリアガスとして、 $\text{NH}_3$ 及びTMGを供給して、n型光ガイド層105の上に、GaNから成る膜厚約 $6\text{nm}$ の量子障壁層1061を形成した。この時の、結晶成長温度は $600\sim 900^\circ\text{C}$ 、TMGの供給量は $2\sim 10\mu\text{mol}/\text{分}$ 、 $\text{NH}_3$ の供給量は $11\text{slm}$ である。

## 【0081】

次に、 $\text{N}_2$ をキャリアガスとして、 $\text{NH}_3$ 、TMA及びTMIを供給して、 $\text{Al}_{0.80}\text{In}_{0.20}\text{N}$ から成る膜厚約 $4\text{nm}$ の量子井戸層1062を形成した。この時の、結晶成長温度は $600\sim 900^\circ\text{C}$ 、TMA及びTMIの供給量は各々 $2\sim 10\mu\text{mol}/\text{分}$ 、 $\text{NH}_3$ の供給量は $11\text{slm}$ である。

## 【0082】

更に、量子障壁層1061と量子井戸層1062とを同一条件で1周期形成し、更に、その上にGaNから成る膜厚約 $6\text{nm}$ の量子障壁層1061を形成した。このようにしてAlInNから成る量子井戸層1062を有するMQW構造の



活性層 1 0 6 を形成した。

【 0 0 8 3 】

次に  $N_2$  又は  $H_2$ 、 $NH_3$ 、TMA、TMG 及び  $CP_2Mg$  を供給して、 $Al_{0.01}Ga_{0.99}N$  から成る膜厚約 100nm の p 型光ガイド層 1 0 7 を形成した。次に、 $N_2$  又は  $H_2$ 、 $NH_3$ 、TMA、TMG 及び  $CP_2Mg$  を供給して、膜厚約  $1\mu m$  の  $Al_{0.08}Ga_{0.92}N$  から成る p 型クラッド層 1 0 8 を形成した。

【 0 0 8 4 】

次に、温度を  $1100^{\circ}C$  に保持し、 $N_2$  又は  $H_2$  を 10L/min、 $NH_3$  を 10L/min、TMG を  $100\mu mol/min$ 、 $Cp_2Mg$  を  $2\mu mol/min$  で導入して、マグネシウム (Mg) がドーピングされた、膜厚約 300nm のマグネシウム (Mg) ドープの GaN からなる p 型コンタクト層 9 を形成した。

【 0 0 8 5 】

次に、電子線照射装置を用いて、p 型コンタクト層 1 0 9、p 型クラッド層 1 0 8 及び p 型光ガイド層 1 0 7 に一様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧約 10kV、試料電流  $1\mu A$ 、ビームの移動速度  $0.2mm/s$ 、ビーム径  $60\mu m\phi$ 、真空度  $50\mu Torr$  である。この電子線の照射により、p 型コンタクト層 9、p 型クラッド層 8 及び p 型光ガイド層 7 はそれぞれ、ホール濃度  $5\times 10^{17}/cm^3$ 、 $5\times 10^{17}/cm^3$ 、 $5\times 10^{17}/cm^3$  となった。このようにして多層構造のウエハを形成することができた。

【 0 0 8 6 】

次に、スパッタリングにより  $SiO_2$  層を形成し、その  $SiO_2$  上にフォトレジストを塗布し、フォトリソグラフを行った。次に n 層 1 0 3 に対する電極形成部位フォトレジストを除去し、フォトレジストによって覆われていない  $SiO_2$  層をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。

【 0 0 8 7 】

次に、フォトレジスト及び  $SiO_2$  層によって覆われていない部位の p 型コンタクト層 1 0 9、p 型クラッド層 1 0 8、p 型光ガイド層 1 0 7、活性層 1 0 6、n 型光ガイド層 1 0 5、n 型クラッド層 1 0 4 及び n 層 1 0 3 の一部を真空度  $0.04 Torr$ 、高周波電力  $0.44 W/cm^2$ 、 $Cl_2$  ガスを供給しドライエッチングし、その

後Arでドライエッチングした。この工程で、n層103に対する電極取り出しのための領域が形成された。

#### 【0088】

次に、ニッケル(Ni)を蒸着してp型コンタクト層109の上に電極110Aを形成した。一方、n層103に対しては、アルミニウム(Al)を蒸着して電極110Bを形成した。

#### 【0089】

次に、共振器端面を形成するためドライエッチングを行った。その後、スクライビングしてクライブ溝を形成し、共振器の端面に平行なx軸方向にダイシンクして、短冊片を得た。このようにして製造された半導体レーザ100は、駆動電流は1000mAにて発光出力10mW、発振ピーク波長380nm（青紫色）であった。

#### 【0090】

尚、この半導体レーザ100においては、高いインジウム(In)混晶比の量子井戸層1062を形成したため、この量子井戸層の内部においてInN組成不均一が殆ど発生せず、このため、上記の様に良好な半導体レーザを製造することができた。

#### 【0091】

また、高いインジウム混晶比の量子井戸層1062を形成することにより、量子井戸層1062の格子定数を大きくすることができ、量子井戸層を比較的柔らかく形成することができたため、駆動電圧（発振しきい値）が十分に抑制でき、また、熱応力や高電圧の緩和／抑制により動作寿命が長い良好な半導体レーザを製造することができた。

#### 【0092】

以上の様にして、半導体発光素子(LD)を製造することにより、半導体発光素子(LD)の寿命を長くし、また、駆動電圧（発振しきい値）を低下させることができた。

#### 【0093】

尚、上記実施例において、ストライプ状又は格子状に形成されたシリコン基板

101の露出領域Aの幅aを約 $5\mu\text{m}$ としたが、露出領域Aの幅aが $10\mu\text{m}$ を超えると横方向の成長に長時間必要となり、シリコン基板101の露出領域Aの幅aが $1\mu\text{m}$ 未満になると、良好なGaN膜の形成が困難となるので、望ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲が良い。また、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ より成るバッファ層102の上部領域Bの幅bを $5\mu\text{m}$ としたが、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ より成るバッファ層102の上部領域Bの幅bが $10\mu\text{m}$ を超えると転位発生の確率が増大し、上部領域Bの幅bが $1\mu\text{m}$ 未満になると横方向の成長のための核形成が良好にできず、したがって、結晶性の良い横方向のエピタキシャル成長が困難となる。よって、望ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲が良い。また、n層103の結晶性の観点から、シリコン基板101の露出領域Aの幅aの $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ より成るバッファ層102の上部領域Bの幅bに対する割合 $a/b$ は $1\sim 10$ が望ましい。

## 【0094】

以上の様に、シリコン基板101の露出領域Aの面積を $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ より成るバッファ層102の上部領域Bの面積に比べて大きくすることで、広い面積に渡って結晶性の良好なn層103を形成することができる。また、シリコン基板101とその上のGaNは化学的に結合していないために、GaNより成るn層103のそり、応力歪みを極めて大きく減少させることができる。

## 【0095】

また、本第1実施例では、シリコン基板を用いたが、他の導電性基板、サファイア基板、炭化珪素等を用いることができる。導電性基板を用いた場合には、基板の裏面と基板上に形成された素子層の最上層とに電極を形成して、基板面に垂直に電流を流すことができ、発光ダイオード、レーザ等における電流供給効率が向上する。

## 【0096】

また、本第1実施例では、バッファ層102の組成を $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ としたが、一般式 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ )の任意組成比のIII族窒化物系化合物半導体を用いることができる。シリコン基板101上にエピタキシャル成長させるには、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ ) (AlNを含む)が望ましい。また、n層103は、一般式 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq$

$x+y \leq 1$ )の任意組成比の III族窒化物系化合物半導体を用いることができ、バッファ層 1 0 2 と同一組成比であっても、異なる組成比であっても良いが、基板 1 0 1 に対してエピタキシャル成長しない組成比とする必要がある。

## 【0 0 9 7】

また、本第 1 実施例では、バッファ層 1 0 2 の膜厚を約 1000 Å としたが、バッファ層 1 0 2 は厚いとクラックが多くなり、薄いとバッファ層 1 0 2 を核として n 層 1 0 3 が成長しない。よって、バッファ層 1 0 2 の厚さは、500 Å ~ 2000 Å 程度が望ましい。

## 【0 0 9 8】

## (第 2 実施例)

図 6 は、本第 2 実施例の III族窒化物系化合物半導体レーザ 2 0 0 の積層構造を表す模式的な斜視図である。本第 2 実施例の半導体レーザ 2 0 0 の構造は、前記の第 1 実施例の半導体レーザ 1 0 0 の構造との類似点が多いが、本半導体レーザ 2 0 0 の最も特徴的な物理構成（積層構成）は、以下の通りである。

## 【0 0 9 9】

## &lt;半導体レーザ 2 0 0 の主な特徴&gt;

## (1) MQW 活性層 2 0 6

(a) 量子井戸層 2 0 6 2 ( $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ;  $x \cong 0.30$ , 膜厚約 5 nm)

(b) 量子障壁層 2 0 6 1 ( $\text{Al}_{1-z}\text{In}_z\text{N}$ ;  $z \cong 0.05$ , 膜厚約 5 nm)

## (2) バッファ層 2 0 2

(a) 不整合緩和層 2 0 2 1 ( $\text{AlN}$ , 膜厚約 500 Å)

(b) 単結晶層 2 0 2 2 ( $\text{GaN}$ , 膜厚約 0.3 μm)

## 【0 1 0 0】

即ち、図 6 の半導体レーザ 2 0 0 は、サファイアを結晶成長基板としており、このサファイア基板 2 0 1 の上には、バッファ層 2 0 2 が形成されている。このバッファ層 2 0 2 は、図 6 に示す 5 層構造を有する。即ち、バッファ層 2 0 2 は、膜厚約 500 Å の  $\text{AlN}$  から成る不整合緩和層 2 0 2 1 と、膜厚約 0.3 μm から成る単結晶層 2 0 2 2 とを交互に積層した計 5 層の多層構造で構成されている。

## 【0 1 0 1】

尚、n型コンタクト層（高キャリア濃度 $n^+$ 層）203、n型クラッド層204、n型光ガイド層205の積層構成については、第1実施例の半導体レーザ100の各半導体層（n型コンタクト層103、n型クラッド層104、n型光ガイド層105）と略同様の構成である。

## 【0102】

また、n型光ガイド層205の上には、多重量子井戸（MQW）構造の活性層206が形成されている。この活性層206は、 $Al_{0.95}In_{0.05}N$ から成る膜厚約5nmの量子障壁層2061と、 $Al_{0.70}In_{0.30}N$ から成る膜厚約5nmの量子井戸層2062とが交互に積層されることにより、計13層の多層構造を有している。即ち、この活性層206は、量子障壁層2061が計7層、量子井戸層2062が計6層の全6周期の多重量子井戸（MQW）構造である。

## 【0103】

尚、p型光ガイド層207、p型クラッド層208、p型コンタクト層209、及び、正電極210A、負電極210Bの各構成については、第1実施例の半導体レーザ100の各対応部分（p型光ガイド層107、p型クラッド層108、p型コンタクト層109、正電極110A、負電極110B）の構成と略同様である。

## 【0104】

以下、半導体レーザ200の製造方法について述べる。本半導体レーザ200の各層は、有機金属化合物気相成長法による気相成長により形成された。用いられたガスについては、前記の第1実施例と同じである。

以下、特に、バッファ層202の製造工程について詳しく述べる。

## 【0105】

（バッファ層202の製造工程）

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した膜厚約100～400  $\mu m$ の単結晶のサファイア基板201をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧で $H_2$ を流速2 liter/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板201を気相エッチングした。

## 【0106】

次に、温度を 400℃まで低下させて、 $H_2$ を20 liter/分、 $NH_3$ を10 liter/分、TMAを $1.8 \times 10^{-5}$ モル/分で供給して、膜厚約 500Åの AlNより成る1層目の不整合緩和層 2 0 2 1を形成した。次に、サファイア基板 2 0 1の温度を1150℃に保持し、 $H_2$ を20 liter/分、 $NH_3$ を10 liter/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分で供給して、膜厚約0.3  $\mu m$ のGaN から成る単結晶層 2 0 2 2を形成した。

## 【0 1 0 7】

次に、サファイア基板 2 0 1の温度を、再度、400℃まで低下させて、上記の1層目の不整合緩和層 2 0 2 1の形成と同一条件で、500Åの厚さのAlN から成る2層目の不整合緩和層 2 0 2 1を形成した。次に、サファイア基板 2 0 1の温度を、再度、1150℃に上げて、上記の単結晶層 2 0 2 2の形成と同一条件で、膜厚約0.3  $\mu m$ のGaN から成る単結晶層 2 0 2 2を形成した。さらに、サファイア基板 2 0 1の温度を、再度、400℃まで低下させて、上記と同様に、3層目の不整合緩和層 2 0 2 1を形成した。

以上の様にして、図6のバッファ層 2 0 2を形成した。

## 【0 1 0 8】

また、特に、活性層 2 0 6の製造工程については、以下の通りであった。

(活性層 2 0 6の製造工程)

n型光ガイド層 2 0 5を積層後、まず最初に、 $N_2$ をキャリアガスとして、 $NH_3$ 、TMA及びTMIを供給して、n型光ガイド層 2 0 5の上に、 $Al_{0.40}In_{0.60}N$ から成る膜厚約5 nmの量子障壁層 2 0 6 1を形成した。この時の、結晶成長温度は600～900℃、TMAの供給量は2～10  $\mu mol$  /分、TMIの供給量は15～100  $\mu mol$  /分、 $NH_3$ の供給量は11 slmである。

## 【0 1 0 9】

次に、 $N_2$ をキャリアガスとして、 $NH_3$ 、TMA及びTMIを供給して、 $Al_{0.70}In_{0.30}N$ から成る膜厚約5 nmの量子井戸層 2 0 6 2を形成した。この時の、結晶成長温度は600～900℃、TMAの供給量は2～10  $\mu mol$  /分、TMIの供給量は15～100  $\mu mol$  /分、 $NH_3$ の供給量は11 slmである。

## 【0 1 1 0】

更に、量子障壁層 2 0 6 1と量子井戸層 2 0 6 2とを同一条件で5周期形成し

、更に、その上に  $\text{Al}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{N}$  から成る膜厚約 5 nm の量子障壁層 2061 を形成した。

以上の様にして、図 6 の活性層 206 を形成した。

#### 【0111】

尚、その他の半導体層並びに電極等については、第 1 実施例と略同様の製造方法によって製造した。

このようにして製造された半導体レーザ 200 は、駆動電流は 1000 mA にて発光出力 10 mW、発振ピーク波長は、410 nm（青紫色）であった。

#### 【0112】

尚、この半導体レーザ 200 においては、高いインジウム(In)混晶比の量子井戸層 2062 を形成したため、この量子井戸層の内部において InN 組成不均一が殆ど発生せず、このため、上記の様に良好な半導体レーザを製造することができた。

#### 【0113】

また、高いインジウム混晶比の量子障壁層 2061、及び、量子井戸層 2062 を形成することにより、活性層 206 の格子定数を大きくすることができ、活性層 206 を比較的柔らかく形成することができたため、駆動電圧（発振しきい値）が十分には抑制でき、また、熱応力や高電圧の緩和／抑制により動作寿命が長い良好な半導体レーザを製造することができた。

#### 【0114】

以上の様にして、半導体発光素子（LD）を製造することにより、半導体発光素子（LD）の寿命を長くし、また、駆動電圧（発振しきい値）を低下させるといふ本発明の当初の目的を達成することができた。

#### 【0115】

一般に、上記の第 2 実施例の様に、量子井戸層 2062 のインジウム(In)組成比  $x$  が従来よりも比較的高い場合には、量子障壁層 2061 のガリウム(Ga)組成比  $y$  を「 $y = 0$ 」、「 $y \approx 0$ 」又は「 $0 \leq y < 0.1$ 」とすることにより、図 3 から判る様に、上記の様な最適又は好適なバンドギャップ幅の設定条件（「 $0 \leq z < x \leq 1$ 」等）下において、量子障壁層 2061 の格子定数を量子井戸層 20

6 2 の格子定数に極力近づけることができる。

実際、上記の半導体レーザ 2 0 0 においては、これらの作用により、多重量子井戸構造の活性層 2 0 6 の結晶性が高くなり、高出力、しきい値電流の低い、低駆動電圧の半導体レーザを構成できたものと考えられる。

#### 【0 1 1 6】

また、一般に、この様な混晶比で量子障壁層 2 0 6 1 を形成すれば、量子障壁層 2 0 6 1 のインジウム組成比  $x$  と格子定数を共に大きくすることができるため、量子障壁層 2 0 6 1 を柔らかく形成することができる。このため、量子障壁層 2 0 6 1 によっても量子井戸層 2 0 6 2 と同様の応力緩和作用を得ることができる。

#### 【0 1 1 7】

また、上記の半導体レーザ 2 0 0 においては、活性層が合計 1 3 層より構成されている ( $N = 6$ ,  $M = 7$ )。この様な好適な積層数で活性層 2 0 6 を構成することにより、内部応力による悪影響が抑制された、良質、高光度で、低駆動電圧の活性層を、比較的短時間の間に形成することができる。

#### 【0 1 1 8】

また、上記の様にバッファ層 2 0 2 を多重層とすることで、その後に積層される半導体層 (2 0 3 ~ 2 0 9) の結晶性を向上させることができた。この多重層の作用・効果については、以下の通りである。

#### 【0 1 1 9】

即ち、この構成により、基板面から縦に延びる格子欠陥が不整合緩和層 2 0 2 1 と単結晶層 2 0 2 2 との繰り返しにより途中で遮断され、目的とする単結晶の層には至らない。特に基板面からの転位が閉じ込められ、上の層に伝搬されることを防ぐ。よって、素子を形成するための半導体層における格子欠陥密度は低くなり、異種物質の基板上にも良質な  $Al_{x3}Ga_{y3}In_{1-x3-y3}N$  から成る単結晶半導体を得られる。

#### 【0 1 2 0】

従って、その単結晶の半導体を基底層として半導体素子を形成した場合には、素子を形成する半導体層の結晶性が高くなり、半導体素子の特性を向上させるこ



とができる。特に、発光素子を形成した場合には、発光効率、素子寿命、発光輝度を改善することができる。

#### 【0 1 2 1】

尚、本第 2 実施例では、不整合緩和層 2 0 2 1 には AlN を用いたが他の 2 元系の GaN、InN や 3 元系の AlGaIn、InGaIn、4 元系の AlGaInN 等を用いることができる。この場合に不整合緩和層は単結晶が成長しない低い温度で形成され、その厚さは 100 ～ 1000 Å が望ましい。

#### 【0 1 2 2】

又、不整合緩和層上に形成される単結晶層の物質は、不整合緩和層と物質及び組成比が同一でも、異種物質又は同種物質でも組成比が異なるものでも良い。この単結晶層には、GaN の他、任意組成比の 3 元系の AlGaIn、InGaIn、任意組成比の 4 元系の AlGaInN を用いることができる。この単結晶層の成長温度は単結晶が成長できる温度である。一般的に、厚さは 500 ～ 3000 Å の範囲が望ましい。又、不整合緩和層と単結晶層との繰り返し回数は任意である。

#### 【0 1 2 3】

また、不整合緩和層の厚さを 1 0 0 ～ 1 0 0 0 Å、単結晶層の厚さを 5 0 0 ～ 3 0 0 0 Å とすることにより、或いは、不整合緩和層の成長温度を 3 5 0 ～ 8 0 0 °C とすることにより、格子欠陥が基板面から目的とする半導体層（活性層、光ガイド層、クラッド層、コンタクト層等）に伸びることを効率良く防止することができる。

また、単結晶層 2 0 2 2 の厚さは、3 0 0 0 Å を越えると歪が大きくなり好ましくない。

#### 【0 1 2 4】

不整合緩和層 2 0 2 1 と単結晶層 2 0 2 2 は、一般式「 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 」で表される任意の組成比の 4 元、3 元、或いは 2 元の窒化物系化合物半導体とすることができる。特に、不整合緩和層を AlN、単結晶層を GaN とすることで、目的とする GaN の層の格子欠陥密度を大きく低下させることができる。又、基板 2 0 1 には、サファイア又は SiC 等を用いることができる。

#### 【0 1 2 5】

また、最後の不整合緩和層 2 0 2 1 成層後そのまま昇温して n 型コンタクト層 2 0 3 を成長させることが、n 型コンタクト層 2 0 3 の結晶性からも、工程の簡易性からも好ましい。

#### 【0 1 2 6】

また、バッファ層 2 0 2 の構造としては、それを構成する各層の膜厚、上記の組成比、積層周期数等を最適化することによる種種の変形が考えられる。例えば、これらの諸値（諸量）は、各層毎に変えても良い。

#### 【0 1 2 7】

例えば、サファイヤ基板の上に、低温成長（約 4 0 0 ℃）の A l N 不整合緩和層、膜厚約 5  $\mu$  m の G a N 層（単結晶層）、G a N 不整合緩和層、膜厚約 5  $\mu$  m の G a N 層（単結晶層）の順に成長させた所、最後の膜厚約 5  $\mu$  m の G a N 層（単結晶層）の表面に現れたエッチピット数の面密度は、約  $5 \times 10^6 / \text{cm}^2$  程度となり、エッチピットの数、従来よりも大幅に（一桁以上）減少した。

#### 【0 1 2 8】

又、本第 2 実施例では、活性層 2 0 6 の構造を多重量子井戸構造としたが、例えば、LED 等の半導体発光素子等における活性層 2 0 6 の構造は、単一量子井戸（S Q W）構造でも良い。また、活性層 2 0 6 の厚さは 100 ～ 1000 Å 程度が普通である。

#### 【0 1 2 9】

##### （第 3 実施例）

図 7 は、本第 3 実施例の III 族窒化物系化合物半導体レーザ 3 0 0 の積層構造を表す模式的な斜視図である。

#### 【0 1 3 0】

##### <半導体レーザ 3 0 0 の主な特徴>

本第 3 実施例の半導体レーザ 3 0 0 の第 1 の主な特徴は、図 7 に示される以下の活性層 3 0 6 の積層構成にある。

##### （1）MQW 活性層 3 0 6 （合計 5 層で、2 周期の MQW 構造）

（a）量子井戸層 3 0 6 2 （A l  $_{1-x}$  I n  $_x$  N ;  $x \cong 0.20$ , 膜厚約 5 n m）

（b）量子障壁層 3 0 6 1 （A l  $_{1-y}$  G a  $_y$  N ;  $y \cong 0.80$ , 膜厚約 5 n m）

## 【 0 1 3 1 】

また、前記の第 1 実施例では、バッファ層として、 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  より成るバッファ層 1 0 2 が 1 層だけ設けられていたが、本第 3 実施例の半導体レーザ 3 0 0 においては、絶縁膜等を有しない 2 層構成のバッファ層 3 0 2 を用い、横方向の結晶成長作用等を利用して、III 族窒化物系化合物半導体層を順次積層する構成が採用されている。

## 【 0 1 3 2 】

即ち、本半導体レーザ 3 0 0 の第 2 の主な特徴は、以下の様に、バッファ層 3 0 2 が形成されていることである。

(2) バッファ層 3 0 2 (上下合計 2 層で、エッチングによる凹凸形状)

(a) 不整合緩和層 3 0 2 1 (下層;  $\text{AlN}$ , 膜厚約 1000 Å)

(b) 単結晶層 3 0 2 2 (上層;  $\text{GaN}$ , 膜厚約 1000 Å)

## 【 0 1 3 3 】

図 8 は、本第 3 実施例の III 族窒化物系化合物半導体レーザ 3 0 0 のバッファ層 3 0 2 の構造を表す模式的な断面図である。サファイヤ基板 3 0 1 の上には膜厚約 1000 Å の  $\text{AlN}$  より成る不整合緩和層 3 0 2 1 が形成され、この不整合緩和層 3 0 2 1 の上に、膜厚約 1000 Å の  $\text{GaN}$  より成る単結晶層 3 0 2 2 が形成されている。

## 【 0 1 3 4 】

不整合緩和層 3 0 2 1 と単結晶層 3 0 2 2 とでバッファ層 3 0 2 が構成されている。これらの不整合緩和層 3 0 2 1 と単結晶層 3 0 2 2 層は、第 1 実施例と同様にストライプ状又は格子状に形成されている。単結晶層 3 0 2 2 及びサファイヤ基板 3 0 1 の露出領域 A 上には、膜厚約  $10\mu\text{m}$  の  $\text{GaN}$  より成る n 型コンタクト層 (高キャリア濃度  $n^+$  層) 3 0 3 が形成されている。

## 【 0 1 3 5 】

本第 3 実施例の III 族窒化物系化合物半導体レーザ 3 0 0 の製造方法は、第 1 実施例の半導体レーザ 1 0 0 の製造方法と多くの類似点を持つ。本第 3 実施例においては、まず最初に、不整合緩和層 3 0 2 1、次に、単結晶層 3 0 2 2 をサファイヤ基板 3 0 1 上に一様に形成した後、所定パターンの  $\text{SiO}_2$  層をマスクにして

、不整合緩和層 3 0 2 1 と単結晶層 3 0 2 2 をドライエッチングし、その後マスク ( $\text{SiO}_2$  層) を除去する。これにより、図 1 (b) 又は (c) に示すように、ストライプ状又は格子状にする。

#### 【0 1 3 6】

ただし、本エッチングにより、基板 3 0 1 の一部を上方に露出させる必要が有るか否かは、不整合緩和層 3 0 2 1 の膜厚や、不整合緩和層 3 0 2 1 の露出面に積層される次の層の局所的又は方向依存的な結晶成長速度等に依存する所が大きい。即ち、本エッチングにおいては、バッファ層 3 0 2 の凹部（最下位部分）において、基板 3 0 1 を必ずしも露出させる必要はない。例えば、不整合緩和層 3 0 2 1 の膜厚が厚い場合等には、不整合緩和層 3 0 2 1 の下方の一部が、基板 3 0 1 が露出しない様に残留していても良い。

#### 【0 1 3 7】

ただし、異種物質上における結晶成長速度は、同種物質上における結晶成長速度よりも十分に遅いので、バッファ層 3 0 2 の凹部の深さが容易かつ十分に確保できない場合等には、基板を露出させた方が良い。

#### 【0 1 3 8】

このことは、第 1 実施例においても、同様である。即ち、これらの横方向成長過程で重要となるのは、基板、又はバッファ層（不整合緩和層）の露出面に積層される次の層の局所的又は方向依存的な結晶成長速度である。

これらの関係を鑑みて、上記のエッチングでは、基板 3 0 1 を露出させ、また、バッファ層 3 0 2 の凹部の深さは、膜厚約 2000 Å と、十分に深く設定されている。

#### 【0 1 3 9】

その後の、膜厚約 10  $\mu\text{m}$  の GaN より成る n 型コンタクト層（高キャリア濃度 n<sup>+</sup> 層）3 0 3 の形成方法、並びにそれ以降に積層される各半導体層の製造方法は、第 1 実施例と略同様である。

#### 【0 1 4 0】

尚、これらの方法に基づいて結晶成長する n 型コンタクト層 3 0 3 の結晶成長機構（作用・効果）は以下の通りである。

即ち、GaN より成る n 型コンタクト層 3 0 3 は、GaN より成る単結晶層 3 0 2 2 の上部領域 B の GaN を核として、面に垂直方向に成長する。そして、サファイヤ基板 3 0 1 の露出領域 A では、単結晶層 3 0 2 2 の露出領域 B 上に成長した GaN を核として、GaN が横方向にエピタキシャル成長する。

## 【0 1 4 1】

このようにして、n 型コンタクト層 3 0 3 の成長過程では、n 型コンタクト層 3 0 3 が単結晶層 3 0 2 2 を核として縦方向にも横方向にもエピタキシャル成長するので、第 1 実施例よりも、さらに、結晶性の高い n 型コンタクト層 3 0 3 が得られる。

## 【0 1 4 2】

従って、上記の様にして形成された n 型コンタクト層等の III 族窒化物系化合物半導体層の上に、更に、III 族窒化物系化合物半導体を成長させることで、一般に、発光ダイオード、半導体レーザ (LED, LD) 等の特性の良好な半導体発光／受光素子等を得ることができる。

## 【0 1 4 3】

上記のようにして製造された半導体レーザ 3 0 0 は、駆動電流は 1000 mA にて発光出力 10 mW、発振ピーク波長は、380 nm (紫外線) であった。

## 【0 1 4 4】

以上の様にして、半導体発光素子 (LD) を製造することによっても、半導体発光素子 (LD) の寿命を長くし、また、駆動電圧 (発振しきい値) を低下させることができた。

## 【0 1 4 5】

尚、本第 3 実施例において、基板 3 0 1 は、シリコンより構成しても良い。  
また、本第 3 実施例において、単結晶層 3 0 2 2 は、必ずしも積層しなくとも、第 1 実施例の半導体レーザ 1 0 0 と同様に、良好な半導体レーザを製造することが可能である。

## 【0 1 4 6】

また、本第 3 実施例において、単結晶層 3 0 2 2 と n 型コンタクト層 3 0 3 とを GaN としたが、単結晶層 3 0 2 2 と n 型コンタクト層 3 0 3 とを略同一組成比

の「 $\text{Al}_x \text{Ga}_y \text{In}_{1-x-y} \text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ )」より成る III 族窒化物系化合物半導体としても良い。

## 【 0 1 4 7 】

但し、基板 3 0 1 の一部を上記のエッチングの際に露出させた場合等には、単結晶層 3 0 2 2 は基板 3 0 1 に対して、比較的エピタキシャル成長し難い組成比とすることが望ましい。例えば、基板 3 0 1 にシリコンを用いた場合には、Al が含まれない III 族窒化物系化合物半導体を用いるのが良い。

また、単結晶層 3 0 2 2 の組成比と、n 型コンタクト層 3 0 3 の組成比とは、必ずしも略一致していなくとも良い。

## 【 0 1 4 8 】

一般に、これらの横方向成長過程で重要となるのは、基板、又はバッファ層（不整合緩和層）の露出面に、横方向成長などの結晶成長作用により積層される次の層の局所的又は方向依存的な結晶成長速度である。この結晶成長速度は、基板、又はバッファ層（不整合緩和層）の露出面の各組成の混晶比や、格子定数、結晶性の良否、成長温度等に大きく左右される。例えば、露出面の各元素の組成比（混晶比）が、露出面に積層される次の層の組成比に近い方が、次の層として異種の半導体を積層する場合よりも、結晶成長速度は大きくなり易い傾向にあることが判っている。

## 【 0 1 4 9 】

従って、上記の第 3 実施例では、単結晶層 3 0 2 2 の組成比と、n 型コンタクト層 3 0 3 の組成比とは、近い方がより望ましい。また、バッファ層の凹部の深さは、例えば、上記の第 3 実施例で具体的に示した様に、これらの局所的又は方向依存的な成長速度の関係を鑑みて設定することが必要である。

## 【 0 1 5 0 】

尚、上記の第 1、及び第 3 実施例において、サファイヤ基板 3 0 1 又はシリコン基板 1 0 1 から、バッファ層 1 0 2 又は単結晶層 3 0 2 2 までの部分 C を研磨又はエッチングにより除去することにより、無転位の単結晶 GaN 基板を得ることができる。

また、上記の全実施例において、各 n 型コンタクト層には、任意組成比の InGa

N 等を用いても良い。

#### 【0 1 5 1】

また、上記の第 1、及び第 3 実施例において、結晶成長基板とバッファ層との間には、例えば第 2 実施例で示した様な、任意組成比の AlGaInN より成る不整合緩和層や、任意組成比の AlGaInN より成る不整合緩和層を設けても良い。この不整合緩和層としては、n 型コンタクト層 3 0 3 や単結晶層 3 0 2 2 等の単結晶成長温度よりも低温で形成されるアモルファス状又は微結晶の混在したアモルファス等の結晶構造をしたもの等が利用できる。

#### 【0 1 5 2】

また、上記の各実施例におけるバッファ層 1 0 2、バッファ層 2 0 2、及び、バッファ層 3 0 2 の各層（或いは、これらのバッファ層を構成している各部分層）の組成は、AlN の他、GaInN,  $Al_x Ga_{1-x} N$  ( $0 < x < 1$ ),  $In_x Ga_{1-x} N$  ( $0 < x < 1$ ),  $Al_x In_{1-x} N$  ( $0 < x < 1$ ),  $Al_x Ga_y In_{1-x-y} N$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < x + y < 1$ ) 等でも良く、また、「 $Al_x Ga_y In_{1-x-y} N$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x + y \leq 1$ )」成る組成式において、III 族元素のうちの一部をボロン (B)、タリウム (Tl) で置換したものを用いても良く、或いは、窒素 (N) の一部をリン (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi) 等で置換したものを用いても良い。これらの構成により、歪補償等の作用効果が得られ、よってその後に積層する半導体層の結晶性を良質にすることができる。

#### 【0 1 5 3】

また、第 2 実施例の半導体レーザ 2 0 0 のバッファ層 2 0 2 においては、第 1 及び第 3 実施例の、半導体レーザ 1 0 0、3 0 0 のバッファ層 1 0 2、3 0 2 の様な、エッチングによるバッファ層への凹凸形状（島形状）の形成は実施しなかったが、バッファ層 2 0 2 においても、第 1 及び第 3 実施例と同様に、次に積層される半導体層（n 型コンタクト層 2 0 3）の横方向成長による結晶性の向上を目的とする上記の様なエッチングを実施しても良い。

#### 【0 1 5 4】

即ち、バッファ層としては、例えば「 $Al_{1-f-g} Ga_f In_g N$  ( $0 \leq f \leq 1$

、 $0 \leq g \leq 1$ 、 $0 \leq f + g \leq 1$ 」より成る 2 元、3 元、又は 4 元の III 族窒化物系化合物半導体層より形成した、図 9 に示す様な構造のものを使用しても良い。このバッファ層の結晶成長温度は、低温のものでも良く、また、高温成長のものでも良い。また、積層周期は任意である。

例えば、これらの手法による良質な半導体結晶を核として、その後に積層される半導体層を横方向成長（ELO 成長）等の方法で成長させる手段も大いに有効である。

#### 【0155】

これらの手法を効果的に組み合わせることにより、更により結晶性の高い半導体層を積層することができる。

例えば、また、図 9 の ELO により成長する GaN 単結晶層に対して上記のドーピングを実施する方法等が考えられる。即ち、例えば、この図 9 の ELO により成長する GaN 単結晶層に対して、III 族元素のうちの一部をボロン（B）、タリウム（Tl）で置換したものをを用いても良く、或いは、窒素（N）の一部をリン（P）、砒素（As）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）等で置換したものをを用いても良い。これらの構成により、歪補償等の作用効果が得られ、よってその後に積層する半導体層の結晶性を、更に、良質にすることができる。

#### 【0156】

ただし、上記のバッファ層を構成する各層の混晶比、膜厚、或いは、積層周期等を最適化すること等により、その後に積層される半導体層（n 型コンタクト層等）の結晶性が十分良質に得られる場合等には、必ずしも上記のドーピングの手法を導入しなくとも良い。

#### 【0157】

尚、これらの横方向成長による結晶性の向上を目的とする手法（半導体結晶の製造方法）は、本発明の手段に基づく本発明の半導体発光素子を製造する場合に限らず、一般の III 族窒化物系化合物半導体発光素子を製造する場合にも、大いに有効である。

#### 【0158】

また、上記の各実施例における半導体結晶成長過程では、半導体結晶を横方向



にエピタキシャル成長させる手段としては、 $\text{SiO}_2$  絶縁膜等の非成長質の層は使用／構成しなかったが、以下の様な 2 種類の方法によっても、半導体結晶を横方向にエピタキシャル成長させることができる。

## 【0159】

ただし、ここでいう「非成長質」とは、ある物質の表面上に III 族窒化物系化合物半導体が結晶成長し難い、又はしないと言う、その物質の性質のことである。また、ここでいう「横方向」とは、基板の結晶成長面に対して平行な方向を意味する。

## 【0160】

その第 1 の方法は、シリコン(Si)基板又は「 $\text{Al}_{1-f-g} \text{Ga}_f \text{In}_g \text{N}$  ( $0 \leq f \leq 1$ ,  $0 \leq g \leq 1$ ,  $0 \leq f + g \leq 1$ )」より成る 2 元、3 元、又は 4 元の III 族窒化物系化合物半導体層等の形成されたサファイヤ基板等の基板上に、その基板又はその上の層が散在的に露出する様に、島状に形成された非成長質の第 1 の層と、この第 1 の層で覆われていないシリコンの露出部を核としてエピタキシャル成長し、かつ、第 1 の層の上部では横方向にエピタキシャル成長した III 族窒化物系化合物半導体から成る第 2 の層とを有する積層構成を採用する方法である。

## 【0161】

この第 1 の方法によれば、III 族窒化物系化合物半導体から成る第 2 の層は、第 1 の層の上にはエピタキシャル成長せず、基板又はその上の層の露出部から成長した層が、第 1 の層の上では横方向にエピタキシャル成長される。この結果、基板と III 族窒化物系化合物半導体との間のミスフィットに基づく転位は縦方向にのみ成長し、横方向には成長しない。

## 【0162】

従って、第 1 の層の上における III 族窒化物系化合物半導体の結晶性が向上する。また、第 1 の層とその上の III 族窒化物系化合物半導体とは化学的に接合していないので、第 2 の層のそりが防止されると共に応力歪みはその層に入ることが抑制される。

## 【0163】

また、その第2の方法は、シリコン(Si)基板上に形成された III族窒化物系化合物半導体から成る第3の層と、この第3の層の上に第3の層の露出部が散在する様に島状態に形成された非成長質の第1の層と、この第1の層で覆われていない第3の層の露出部を核としてエピタキシャル成長し、かつ、第1の層の上部では横方向にエピタキシャル成長した III族窒化物系化合物半導体から成る第2の層とを有する積層構成を採用する方法である。

## 【0164】

この第2の方法によれば、第2の層は、 III族窒化物系化合物半導体から成る第3の層の露出部を核として、上記の第1の方法と同様に、 III族窒化物系化合物半導体から成る第2の層が形成される。この第2の方法によれば、結晶成長の核がシリコンではなく、成長させる第2の層の半導体と同種の半導体を用いている結果、その第2の層の結晶性がより向上する。

これらの方法によっても、半導体結晶を横方向にエピタキシャル成長させることができる。

## 【0165】

また、上記の各実施例では有機金属気相成長法(MOCVD)により発光素子を製造したが、半導体層を形成する方法としては、分子線気相成長法(MBE)、ハライド気相成長法(Halide VPE)、液相成長法(LPE)等を用いても良い。

## 【0166】

また、上記の各実施例では、発光層がMQWのレーザダイオードを例示したが、発光素子の構造はこれに限定されない。発光素子の構造としては、ホモ構造、ヘテロ構造、ダブルヘテロ構造のものが考えられる。これらは、p i n接合或いはp n接合等により形成することもできる。発光層の構造としては、単一量子井戸構造(SQW)のものであっても良い。

## 【0167】

また、上記の各実施例では、III族窒化物系化合物半導体を形成させる結晶成長基板としては、サファイア、シリコン(Si)の他、炭化ケイ素(SiC)、スピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化マンガ、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、リン化ガリウム、砒化ガリウム、酸化ガリウムチチウム( $\text{LiGaO}_2$ )、硫化モリブデン

(MoS)、或いは、窒化ガリウム(GaN)や、その他のIII族窒化物系化合物半導体等の材料を用いることができる。

## 【0168】

また、サファイア基板上にIII族窒化物系化合物半導体を結晶性良く形成させるため、サファイア基板との格子不整合を是正するバッファ層（又は、不整合緩和層）を形成したが、他の基板を使用する場合もバッファ層（又は、不整合緩和層）を設けることが望ましい。バッファ層又は不整合緩和層としては、低温で形成させたIII族窒化物系化合物半導体 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ )、より好ましくは $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) が用いられる。

## 【0169】

III族窒化物系化合物半導体のIII族元素の組成の一部は、ボロン(B)、タリウム(Tl)で置き換えても、また、窒素(N)の組成一部をリン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)で置き換えても、本発明の手段による本発明の作用・効果を得ることができる。

## 【0170】

また、p型化は、電子線照射の他、熱処理、 $\text{N}_2$ プラズマガス中での熱処理、レーザ照射により行うことができる。

## 【0171】

また、上記の各実施例では、レーザダイオードについて説明したが、発光ダイオード、受光素子等の光素子を含む各種のGaN系電子デバイスに適用できることは言うまでもない。

## 【0172】

尚、本明細書には、上記の通り III族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法についても、大いに開示した。特に、窒化ガリウム(GaN)等から形成されるn型コンタクト層(103, 203, 303)等の、半導体発光素子を形成(積層)するベースとなる層までの全ての製造方法は、一般の半導体素子を構成する各半導体層の結晶性を向上させるためにも十分有効なものである。

## 【0173】

従って、バッファ層(不整合緩和層、単結晶層)の積層方法や、半導体結晶の

横方向成長等に係わる、上記の各実施例で開示したこれらの製造方法は、本発明の手段に基づく本発明の半導体発光素子を製造する場合に限らず、一般の III 族窒化物系化合物半導体発光素子を製造する場合においても、大いにその効果を発揮する。即ち、その場合には、これらの製造方法が適用される半導体発光素子の積層構成は、特に限定されるものではない。

## 【 0 1 7 4 】

本明細書の上記の実施例等に記載した製造方法においては、横方向成長により得られた III 族窒化物系化合物半導体層（例えば、Ga N から成る層）を基底層としたり、或いは、その横方向成長により得られた III 族窒化物系化合物半導体から成る層の上に成長された III 族窒化物系化合物半導体層（例えば、Ga N から成る層）を基底層として、それらの基底層の上に素子を構成する各層を成長させている。

即ち、本明細書では、上述したように横方向成長により基底層を得るまでの成長方法も素子の製法と共に開示されており、これらの基底層を得るまでの方法は、素子形成方法とは分離して認識することが可能である。

## 【 0 1 7 5 】

又、本明細書において基底層を得る方法が記載されていることから、横方向成長により格子欠陥の改善された III 族窒化物系化合物半導体を得る方法、III 族窒化物系化合物半導体から成る基底層を得る方法、基底層までの III 族窒化物系化合物半導体基板を得る方法等も明らかとなった。

## 【 0 1 7 6 】

更に、基底層を厚く形成したり、或いは、基底層上にさらに III 族窒化物系化合物半導体を厚く形成したりすれば、基板、バッファ層から基底層より下の層までを除去することで、III 族窒化物系化合物半導体基板が得られることも明らかである。

尚、III 族窒化物系化合物半導体を厚く形成する方法としては、ハライド気相成長法、液相成長法が有効である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明による多重量子井戸構造を例示する III族窒化物系化合物より成る半導体層の模式的な断面図。

【図 2】

本発明の作用に係わる、量子井戸層成長時の I n ガス供給量  $\rho$  と I n 混晶比  $x$  との関係を示すグラフ。

【図 3】

本発明の作用に係わる、量子井戸層のバンドギャップエネルギーと格子定数との関係を示すグラフ。

【図 4】

第 1 実施例の III族窒化物系化合物半導体レーザ 1 0 0 の積層構造を表す模式的な斜視図。

【図 5】

第 1 実施例の III族窒化物系化合物半導体レーザ 1 0 0 の構造を表す模式的な断面図。

【図 6】

第 2 実施例の III族窒化物系化合物半導体レーザ 2 0 0 の積層構造を表す模式的な斜視図。

【図 7】

第 3 実施例の III族窒化物系化合物半導体レーザ 3 0 0 の積層構造を表す模式的な斜視図。

【図 8】

第 3 実施例の III族窒化物系化合物半導体レーザ 3 0 0 の構造を表す模式的な断面図。

【図 9】

本発明に基づくその他の応用事例における III族窒化物系化合物半導体レーザの一部分の構造を表す模式的な断面図。

【図 1 0】

従来技術による多重量子井戸構造を例示する III族窒化物系化合物より成る半導体層の模式的な断面図。

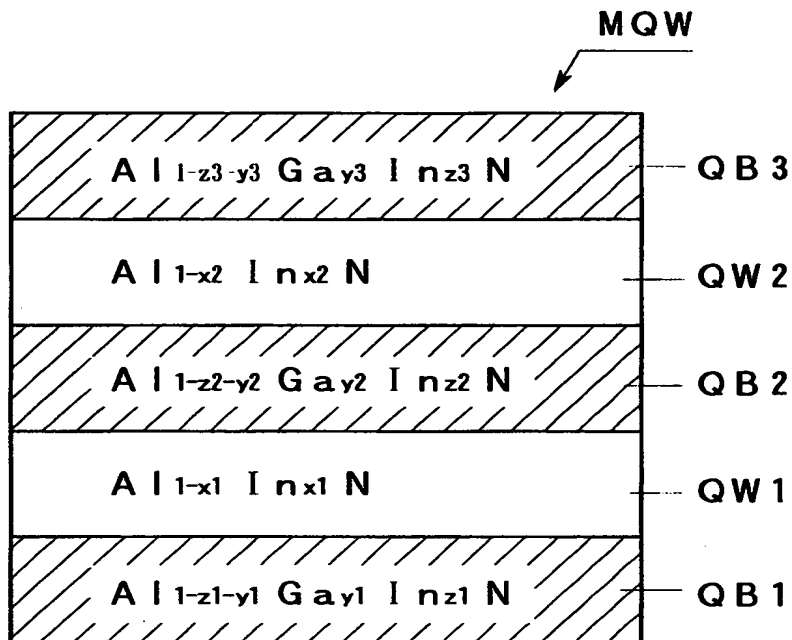
【符号の説明】

1 0 0 , 2 0 0 , 3 0 0 ...	III族窒化物系化合物半導体レーザ
1 0 1 , 2 0 1 , 3 0 1 ...	結晶成長基板（シリコン、サファイヤ等）
1 0 2 , 2 0 2 , 3 0 2 ...	バッファ層
2 0 2 1, 3 0 2 1...	不整合緩和層
2 0 2 2, 3 0 2 2...	単結晶層
1 0 3 , 2 0 3 , 3 0 3 ...	n型コンタクト層（高キャリア濃度 $n^+$ 層）
1 0 4 , 2 0 4 , 3 0 4 ...	n型クラッド層
1 0 5 , 2 0 5 , 3 0 5 ...	n型光ガイド層
1 0 6 , 2 0 6 , 3 0 6 ...	MQW活性層
1 0 6 1, 2 0 6 1, 3 0 6 1...	量子障壁層
1 0 6 2, 2 0 6 2, 3 0 6 2...	量子井戸層
1 0 7 , 2 0 7 , 3 0 7 ...	p型光ガイド層
1 0 8 , 2 0 8 , 3 0 8 ...	p型クラッド層
1 0 9 , 2 0 9 , 3 0 9 ...	p型コンタクト層
1 1 0 A, 2 1 0 A, 3 1 0 A...	正電極
1 1 0 B, 2 1 0 B, 3 1 0 B...	負電極

【書類名】

図面

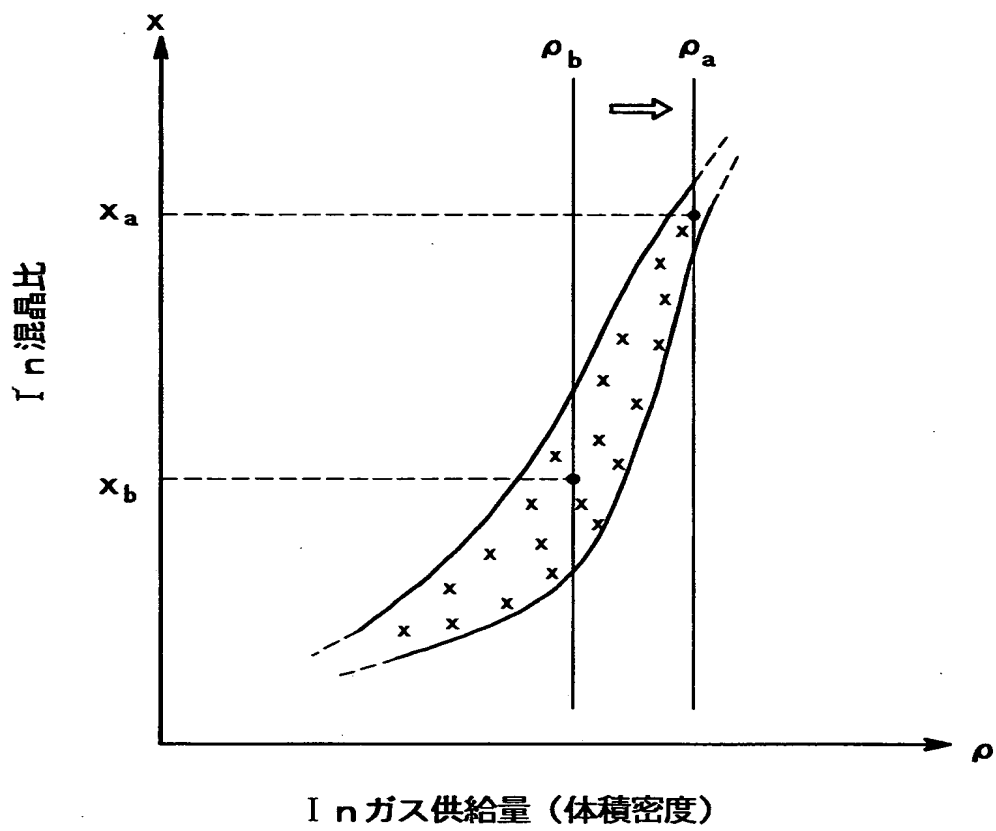
【図 1】



量子井戸層  $QW_n$  :  $0 < x_n \leq 1$   $\cdots n = 1, 2$

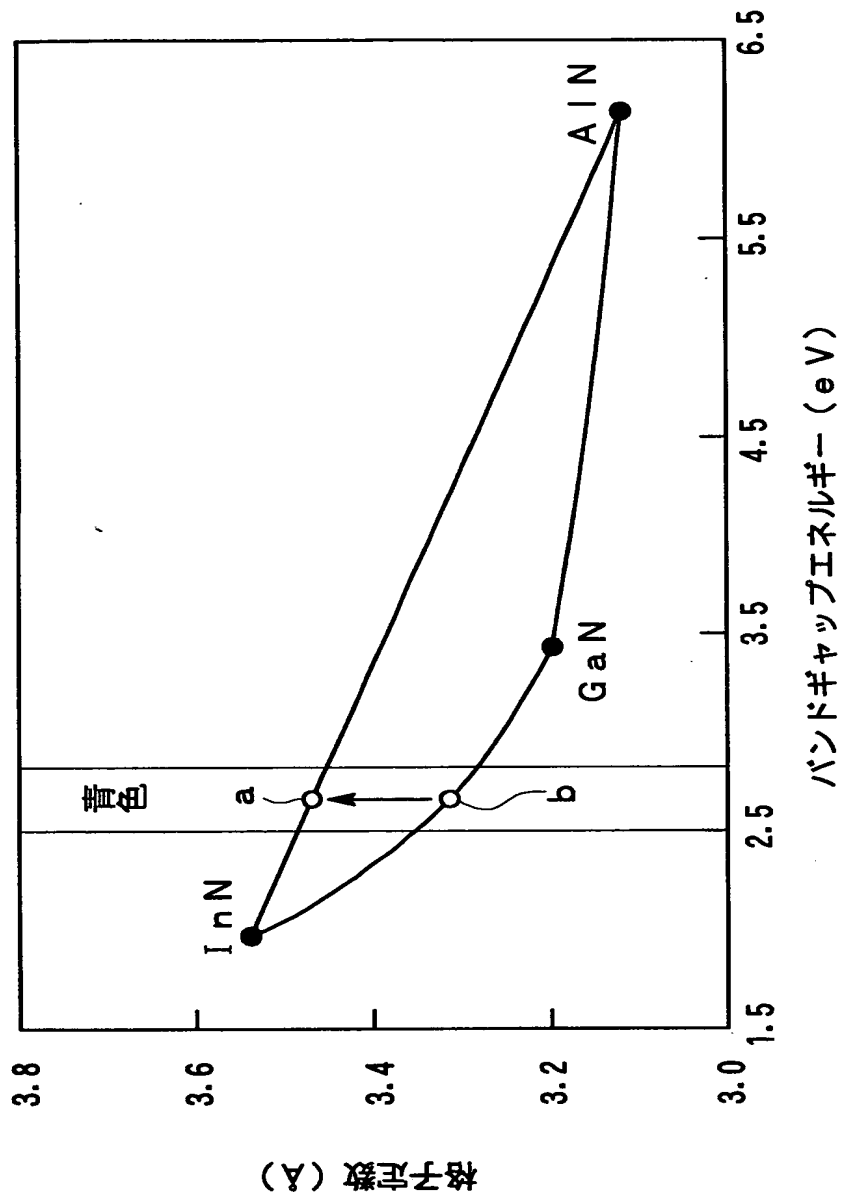
量子障壁層  $QB_m$   $\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq y_m \leq 1 \\ 0 \leq z_m < 1 \\ 0 \leq z_m + y_m \leq 1 \end{array} \right\} m = 1, 2, 3$

【図 2】





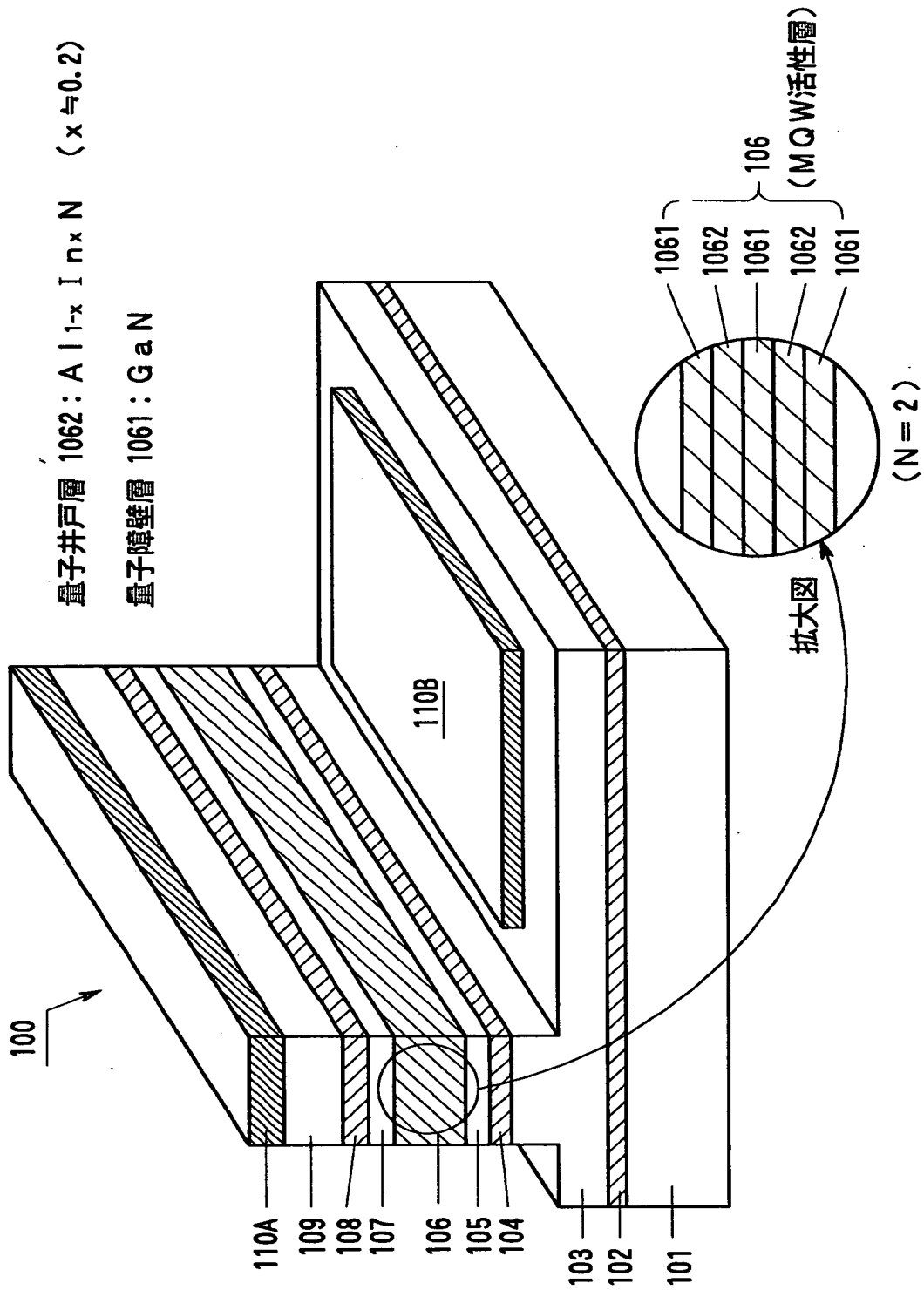
【図 3】



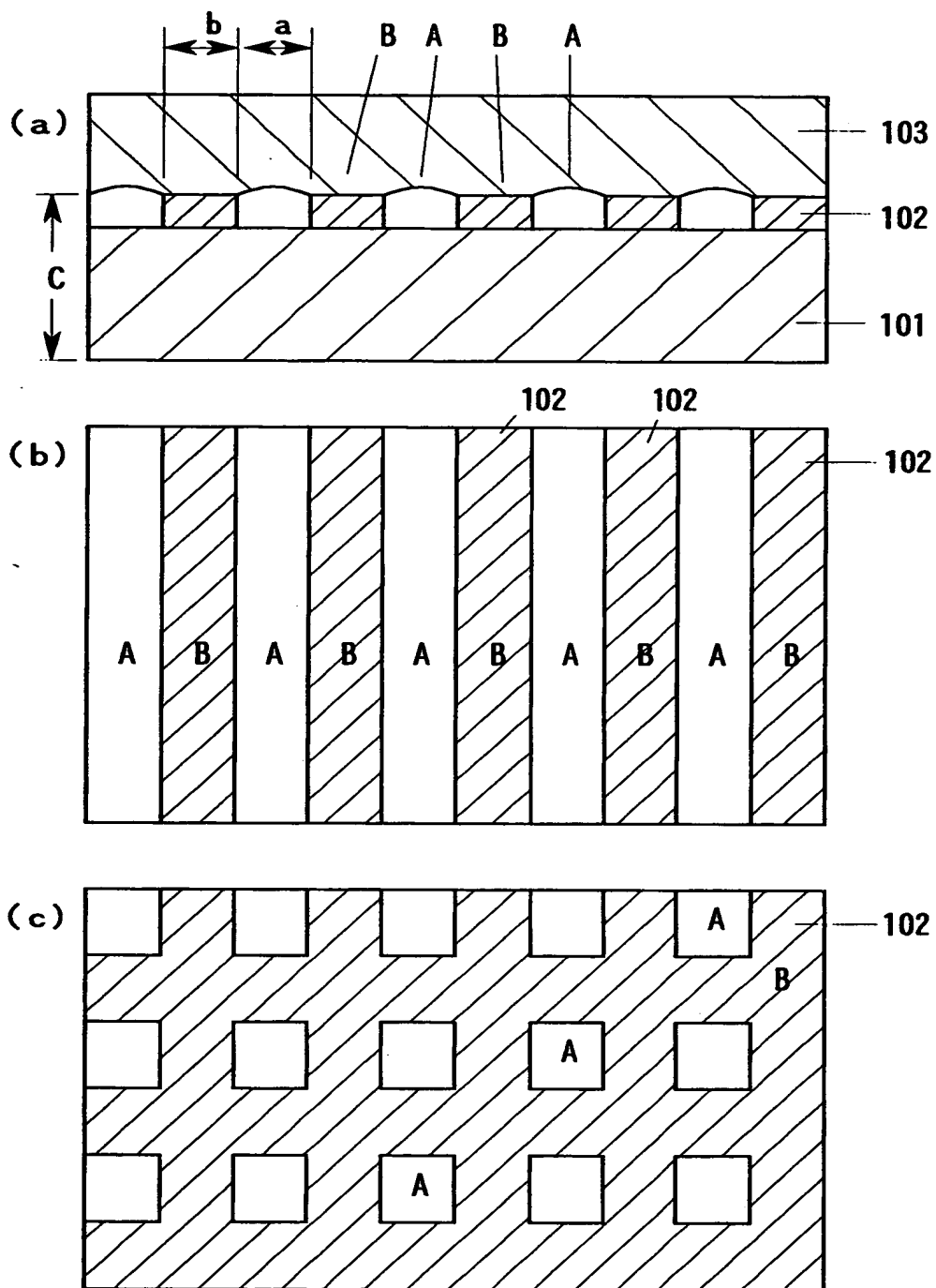
点a :  $\text{Al}_{1-x_a}\text{In}_{x_a}\text{N}$  ( $x_a \approx 0.40$ )

点b :  $\text{Ga}_{1-x_b}\text{In}_{x_b}\text{N}$  ( $x_b \approx 0.15$ )

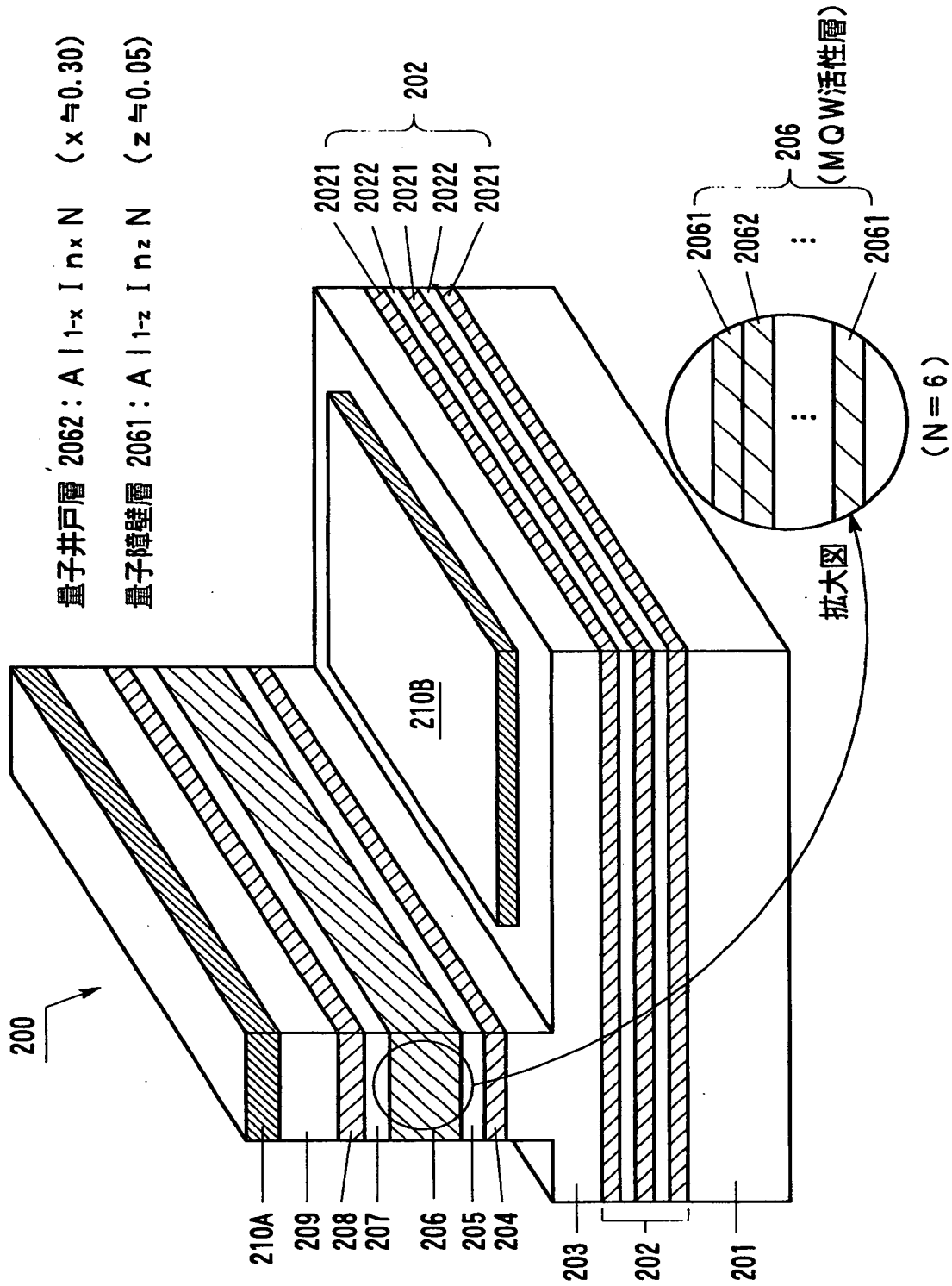
【图 4】



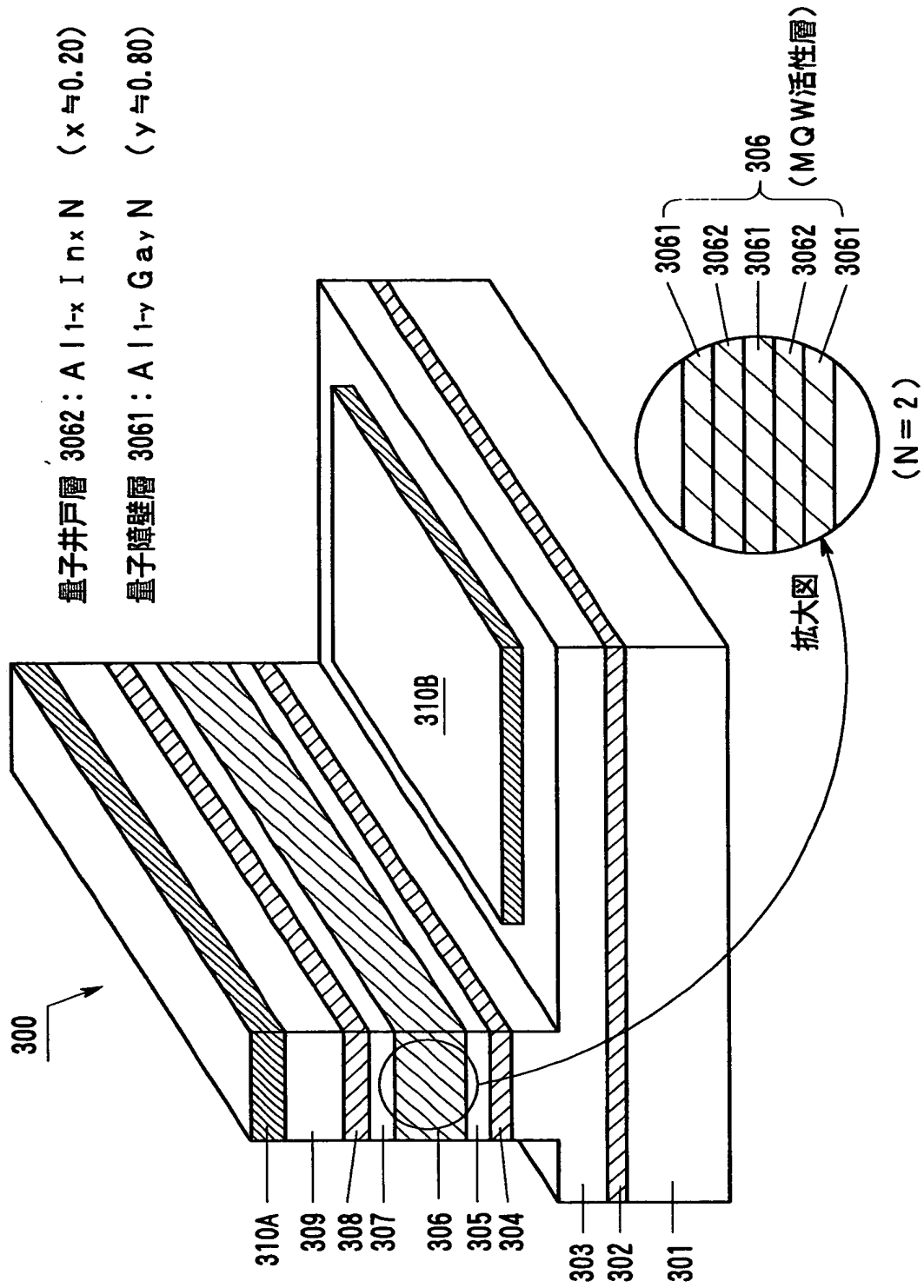
【图 5】



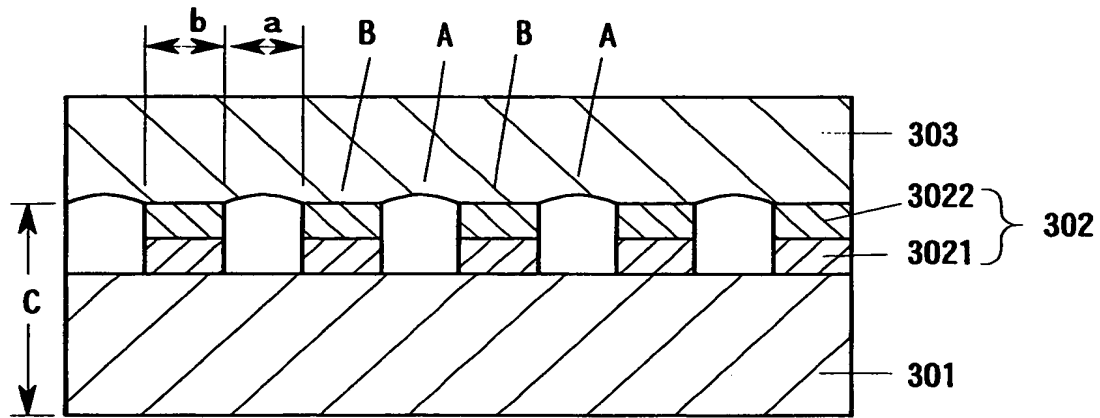
【图 6】



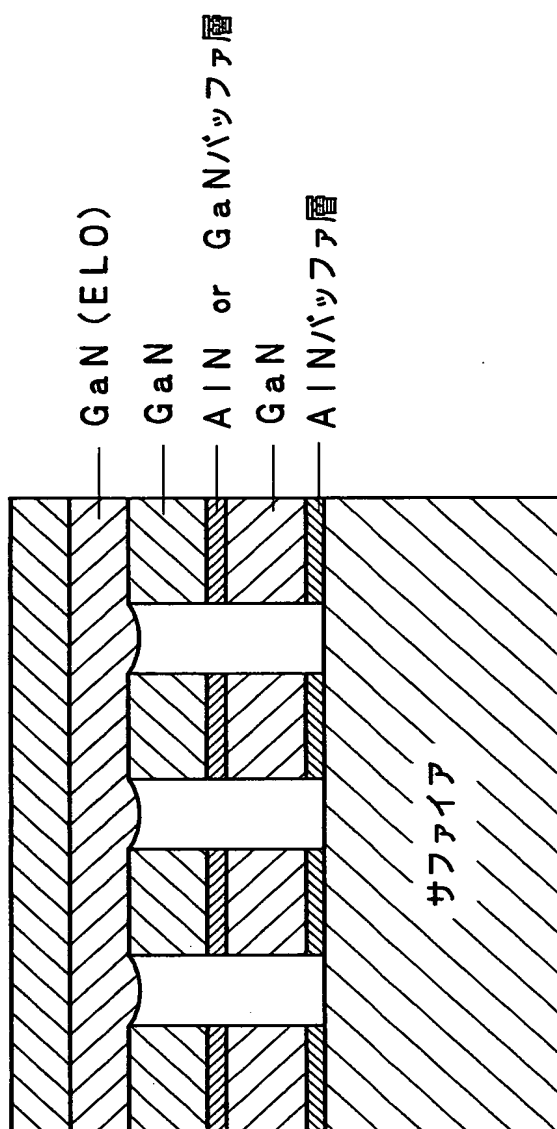
【图 7】



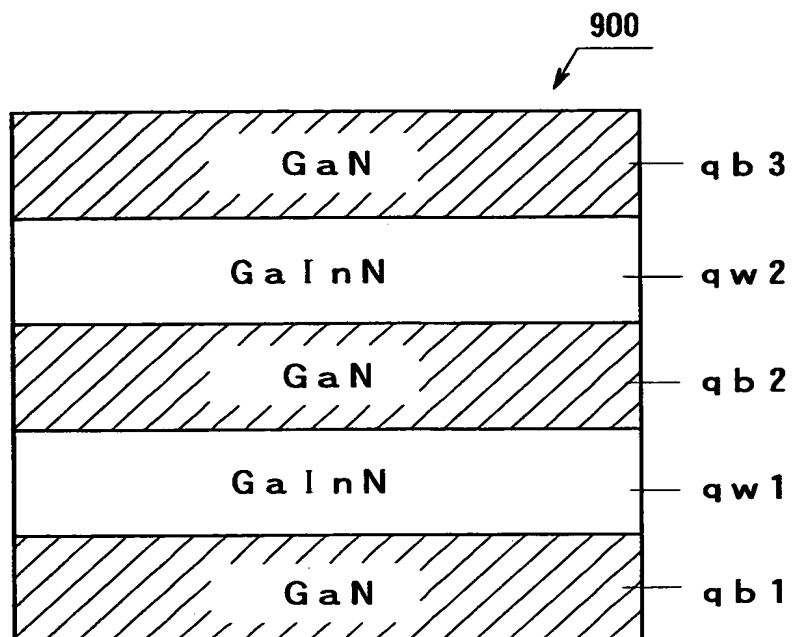
【図 8】



【図 9】



【図 1 0】



qwn : 量子井戸層 (n = 1, 2)

qbm : 量子障壁層 (m = 1, 2, 3)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内部応力の緩和、発光色の純度の向上、及び駆動電圧の抑制。

【解決手段】 活性層 2 0 6 は、 $\text{Al}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{N}$  から成る膜厚約 5 nm の量子障壁層 2 0 6 1 と、 $\text{Al}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}$  から成る膜厚約 5 nm の量子井戸層 2 0 6 2 とが交互に積層された、計 1 3 層、全 6 周期の多重量子井戸構造に形成されている。この半導体レーザ 2 0 0 では、高いインジウム(In)混晶比の量子井戸層 2 0 6 2 を形成したため、この量子井戸層の内部の In N 組成の偏在が大幅に抑制されている。また、高いインジウム混晶比の量子障壁層 2 0 6 1、及び、量子井戸層 2 0 6 2 を形成することにより、活性層 2 0 6 の格子定数を全体的に大きくできた。このため、活性層 2 0 6 を比較的柔らかく形成することができ、駆動電圧（発振しきい値）が十分に抑制でき、また、熱応力や駆動電圧の緩和／抑制により動作寿命が長い良好な半導体レーザを製造することができた。

【選択図】 図 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 4 1 4 6 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地

氏 名 豊田合成株式会社